Nachbargruppenbeteiligung bei Desaminierungs-Reaktionen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Bernd Brinkmann
aus Neuenburg

Marburg/Lahn 1969

E. Symon · Foto-Druck · 355 Marburg/L. · Friedrichstr. 3

Nachbargruppenbeteiligung bei Desaminierungs-Reaktionen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Bernd Brinkmann
aus Neuenburg

Marburg/Lahn 1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität Marburg /Lahn als Dissertation angenommen am: 25.7.69

Tag der mündlichen Prüfung: 2.7.69

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Kirmse
Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

Meiner Mutter in Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsverzeichnis Seite

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Nachbargruppenbeteiligung der Doppelbindung	3
2.1.	Das Bornylkation. σ-Route und π-Route.	5
2.2.	Ergebnisse und Diskussion	8
2.2.1.	Solvolysen	8
2.2.2.	Desaminierungen	12
2.3.	Zusammenfassung der Ergebnisse	18
3.	Nachbargruppenbeteiligung der C-N-Doppelbindung von Diazoalkanen	19
3.1.	Aliphatische Diazoverbindungen	19
3.2.	alkalische Zersetzung von Nitrosoharnstoffen. Gleichgewicht zwischen Diazoalkan und Diazoniumion.	20
3.3.	alkalische Zersetzung von Bis-N-nitroso-diharnstoffen	20
3.3.1.	Zersetzung von Trimethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff	21
3.3.2.	Zersetzung von Tetramethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff	27
3.3.3.	Zersetzung von Penta- und Hexamethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff	32
3.3.4.	Zersetzung von Cyclopentan-cis-1,3-di(methylen-N-nitrosoharnstoff)	34
3.4.	Zusammenfassung der Ergebnisse	41
4.	Experimenteller Teil	43
4.1.	Gaschromatographie und physikal. Meßmethoden	43
4.2.	Darstellung der Ausgangs- und Vergleichssubstanzen.	47

		Seite
4.2.1.	Darstellung von α-Pinenoxid	47
4.2.2.	Darstellung von Campholenaldehyd	47
4.2.3.	Darstellung von 2.2.3-Trimethyl-3-cyclopenten-1-äthanol	48
4.2.4.	Darstellung von 2.2.3-Trimethyl-3-cyclopenten-1-äthylacetat	48
4.2.5.	Darstellung von 2.2.3-Trimethyl-1-vinyl-cyclopenten-3	49
4.2.6.	Darstellung von Camphenilon	49
4.2.7.	Darstellung von Methylcamphenilol	50
4.2.8.	Darstellung von 2.2.3-Trimethyl-3-cyclopenten-1-äthylmethyläther	50
4.2.9.	Darstellung von Methylcamphenilyl-methyläther	51
4.2.10.	Darstellung von Camphenhydratacetat	51
4.2.11.	Darstellung von Methylcamphenilyl-acetat	51
4.3.1.	Darstellung von 2.2.3-Trimethyl-3-cyclopenten-1-äthyl-p-toluolsulfonat	52
4.3.2.	Solvolyse des Tosylates in Eisessig	52
4.3.3.	Solvolyse des Tosylates in Eisessig/ Natriumacetat	53
4.3.4.	Solvolyse des Tosylates in Eisessig/ Harnstoff	53
4.3.5.	Solvolyse des Tosylates in wässr. Aceton	53
4.3.6.	Solvolyse des Tosylates in Methanol/ Methylat	53
4.4.1.	Darstellung von p-Brombenzolsulfonyl-hydrazin	53

		Seite
4.4.2.	Darstellung von Campholenaldehyd-p-Brombenzolsulfonylhydrazon	54
4.4.3.	Photolytische Zersetzung des Brosylhydrazons	54
4.5.1.	Darstellung von Campholenaldehydoxim	54
4.5.2.	Darstellung von 2.2.3-Trimethyl-3-cyclopenten-1-äthylamin	55
4.5.3.	Desaminierung des Amins	55
4.5.4.	Darstellung von 2.2.3-Trimethyl-1-äthylharnstoff	56
4.5.5.	Darstellung des Nitrosoharnstoffs	56
4.5.6.	Zersetzung des Nitrosoharnstoffs	57
4.6.1.	Darstellung von Trimethylendiharnstoff	59
4.6.2.	Darstellung von Trimethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff	59
4.6.3.	Zersetzung des Dinitrosoharnstoffs	59
4.6.4.	Darstellung von Cyclopropylmethyläther und Allylmethyläther	61
4.6.5.	Darstellung von 1.3-Dimethoxypropan	61
4.6.6.	Darstellung von Allen	62
4.7.1.	Darstellung von Tetramethylen-diharnstoff	62
4.7.2.	Darstellung von Tetramethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff	62
4.7.3.	Zersetzung des Dinitrosoharnstoffs	62
4.7.4.	Darstellung von 1.4-Dimethoxybutan	63
4.7.5.	Darstellung von 1,3-Dimethoxybutan	63

Seite

4.8.1. Darstellung von Pentamethylen-di-harnstoff 63

4.8.2. Darstellung von Pentamethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff 63

4.8.3. Zersetzung des Dinitrosoharnstoffs 63

4.8.4. Darstellung von 1,5-Dimethoxypentan 64

4.8.5. Darstellung von 5-Methoxy-penten-1 64

4.8.6. Darstellung von Pentadien-1,4 64

4.9.1. Darstellung von Hexamethylen-di-harnstoff 64

4.9.2. Darstellung von Hexamethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff 65

4.9.3. Zersetzung des Dinitrosoharnstoffs 65

4.9.4. Darstellung von 1.6-Dimethoxyhexan 65

4.9.5. Darstellung von 6-Methoxy-hexanol-1 66

4.9.6. Darstellung von 6-Methoxy-hexen-1 66

4.9.7. Darstellung von Hexadien-1,5 67

4.9.8. Darstellung von 5-Methoxy-hexen-1 67

4.9.9.1. Darstellung von ß-(Carbomethoxyäthyl)-acetessigester 68

4.9.9.2. Darstellung von 4-Acetyl-buttersäure 68

4.9.9.3. Darstellung von 4-Acetyl-buttersäure-äthylester 68

4.9.9.4. Darstellung von Hexandiol-1,5 69

4.9.9.5. Darstellung von 1.5-Dimethoxyhexan 69

4.10.1 Darstellung von Norcamphersäure 69

4.10.2. Darstellung von Norcamphersäurediäthylester 70

4.10.3. Darstellung von Cyclopentan-cis-1,3-dicarbinol 70

Seite

4.10.4. Darstellung von Cyclopentan-cis-1.3-dicarbinyl-p-toluolsulfonsäure-ester 71

4.10.5. Darstellung von Cyclopentan-cis-1.3-dimethyldiazid 71

4.10.6. Darstellung von Cyclopentan-cis-1.3-di-(methylenharnstoff) 73

4.10.7. Darstellung von Cyclopentan-cis-1.3-di-(methylen-N-nitroso-harnstoff 73

4.10.8. Zersetzung des Dinitrosoharnstoffs 74

4.10.9.1. Darstellung von Cyclopentan-cis-1.3-dicarbinylmethyläther 74

4.10.9.2. Darstellung von Cyclopentan-cis-1.3-dicarbinylacetat 75

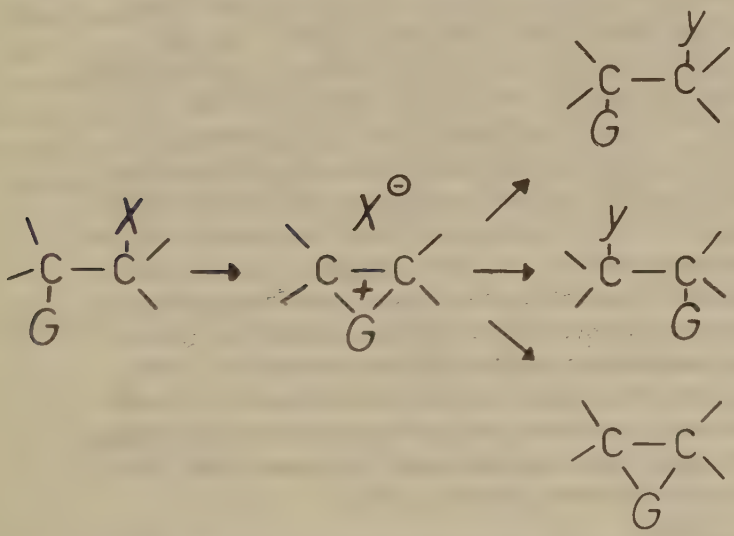
4.10.9.3. Darstellung von 1.3-Dimethylen-cyclopentan 75

4.10.9.4. Darstellung von Cyclohexen-3-yl-carbinylmethyläther 76

Literaturverzeichnis 77

1. Einleitung und Problemstellung

Eine häufig beobachtete Erscheinung bei Reaktionen, die über Carboniumionen verlaufen, ist die sogenannte Nachbargruppenbeteiligung. Unter Nachbargruppen versteht man in dem selben Molekül vorhandene Nucleophile, die mit ihrem freien Elektronenpaar den anionischen Austritt einer Gruppe unterstützen. Eine elektroneutrale Nachbargruppe bildet dabei ein cyclisches Kation, welches dann weiterreagiert, während eine negativ geladene Nachbargruppe ein neutrales cyclisches Produkt ergibt.



Als Nachbargruppen können unter anderen Halogen, Oxyd-Ionen, Hydroxyl, Alkoxyl, Amid, Ringsysteme, Wasserstoff, Alkylgruppen, Arylgruppen und schließlich Doppelbindungen wirksam werden.[1,2] Alle diese Gruppen stabilisieren das Carboniumion und erleichtern somit den Reaktionsverlauf. Beteiligt sich die Doppelbindung, so findet eine Verteilung der positiven Ladung über drei Kohlenstoffatome statt, die im günstigen Fall zu einer weitgehend nichtklassischen Zwischenstufe führt. Die bisherigen

Untersuchungen beschränken sich auf die Beteiligung der C=C-Doppelbindung, die durch Substituenten mehr oder weniger polarisiert sein kann.(3)4,5)6)

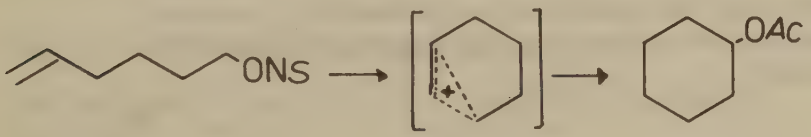
In dieser Arbeit sollte ein Beispiel der Nachbargruppenbeteiligung der C=C-Doppelbindung untersucht werden unter besonderer Berücksichtigung der Methode der Carboniumionenerzeugung. Hierfür wurde der solvolytische Ringschluß zum Bornylkation ausgewählt, der noch nicht eingehender untersucht worden ist.(12)

Es stellt sich nun die Frage, in wieweit sich heteroanaloge Doppelbindungen beteiligen können. Als Beispiel bietet sich die C=N-Doppelbindung in Diazoalkanen an, deren Nucleophilie von vielen Reaktionen her bekannt ist (7). Das Problem ist aber, gleichzeitig mit einer Diazogruppe ein Carboniumion in einem Molekül zu erzeugen. Hierfür erschien mir auf Grund neuerer Untersuchungen (8,9,10,11) die alkalische Spaltung von Nitrosoharnstoffen geeignet zu sein. Hierbei entsteht ein Diazoniumion, das bei hinreichender Basenkonzentration im Gleichgewicht mit dem Diazoalkan steht. Bei gleichzeitiger Anwesenheit zweier solcher Gruppen in einem Molekül und bei genügend großer Lebensdauer des Diazoniumions sollte ein nucleophiler Angriff der Diazogruppe am C-Atom des Diazoniumions unter gleichzeitiger Eliminierung von Stickstoff möglich sein.

Daher wurde der Anteil der Cyclisierung, als Maß für die Nachbargruppenbeteiligung, bei der Zersetzung von Bis-N-nitroso-diharnstoffen untersucht. Hierfür wurde eine homologe Reihe gewählt, ausgehend vom Trimethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff bis zum Hexamethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff. Schließlich wurde noch die Spaltung von Cyclopentan-cis-1,3-di (methylen-N-nitrosoharnstoff) als ein Beispiel sterisch günstiger Anordnung untersucht.

2. Nachbargruppenbeteiligung der Doppelbindung

Zu den ersten Systemen, bei denen eine Beteiligung der Doppelbindung beobachtet wurde, gehören die Homoallylverbindungen. So wurde bei der Solvolyse von Cholesteryl-3ß-tosylaten [13] und exo-Norborn-5-en-2-yl-brosylaten [14] eine auffällige Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu analogen gesättigten Verbindungen gefunden. Einen Hinweis für eine Beteiligung geben die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit, die Retention der Konfiguration und das Auftreten cyclischer Produkte. Voraussetzung für eine Beteiligung sind eine ausreichende Nähe der Reaktionszentren und günstige stereo-elektronische Verhältnisse. 5-Hexenyl-p-nitrobenzolsulfonat [1] reagiert nur 1,7 mal schneller als sein gesättigtes Analoges, während die Acetolyse von anti-Norborn-2-en-7-yl-tosylat [4] 10^{11} mal schneller verläuft als bei der gesättigten Verbindung: [15,16]



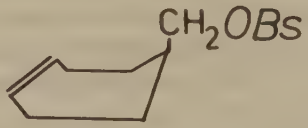
1 2 3

4 5 6

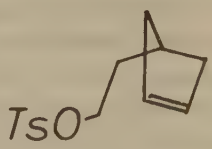
Bei (4) gestattet die Lage der Doppelbindung eine besonders gute Wechselwirkung der π-Elektronenwolke mit

dem C7-Atom. Dadurch wird die Bildung des energiearmen Kations [5] mit delokalisierter Ladung ermöglicht, dessen Existenz durch die Retention im Produkt [6] bewiesen ist. Ähnliche Verhältnisse bei größerer Entfernung der Doppelbindung liegen zum Beispiel in den Substanzen (7), (8) und (9) vor [17, 18, 4]:

7



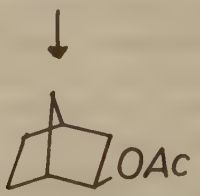
8



9

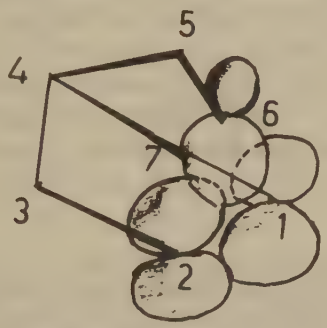
Beim ß(Δ^3-Cyclopentenyl)äthyl-tosylat (9) verläuft die Acetolyse 95mal schneller als bei der gesättigten Verbindung und sie liefert 99,5 % exo-Norbornylacetat (12) und nur 0,5 % Cyclopentenyläthylacetat. Die Reaktion führt über das nichtklassische Kation (10), das sich auch auf der σ-Route aus exo-Norbornyl-tosylat (11) bildet:

9 10 11



12

Weg (a) hat zu der Auffassung geführt, daß das Kation (10) durch eine Überlappung des sp^2-Orbitals des C6-Atoms mit den beiden p-Orbitalen der Doppelbindung entsteht. Diese Anordnung führt zu einem relativ energiearmen Gebilde, an dem ein nucleophiler Angriff nur von der Rückseite her möglich ist und damit überwiegende Bildung von exo-Produkt.[19]

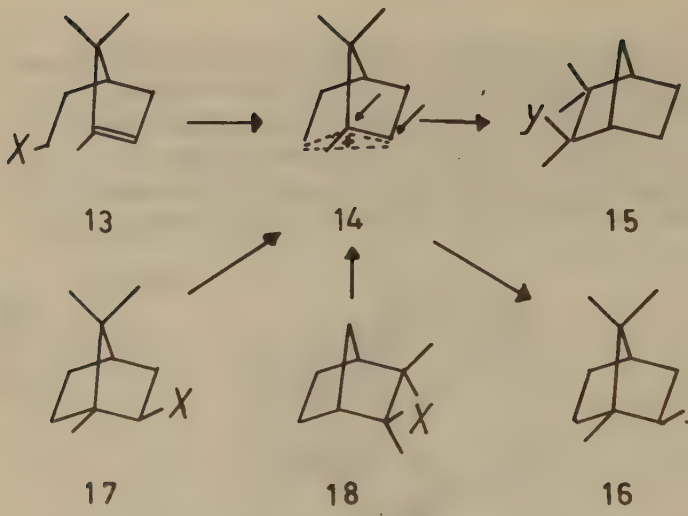


10

Der Weg (a) zum Norbornylkation wird wegen der Beteiligung der π-Elektronen auch als π-Route bezeichnet.

1. Das Bornylkation-. σ-Route und π-Route

Die gleichen Überlegungen, die zur Annahme eines nichtklassischen Norbornylkations führten, gelten im Prinzip auch für das Bornylkation. Durch die drei Methylgruppen ist das nichtklassische Kation aber nicht mehr symmetrisch und der Angriff des Substituenten an C1 oder C2 ergibt nicht mehr nur optische Isomere, sondern die strukturisomeren Camphenyl- und Bornylderivate (15) und (16):

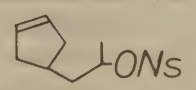
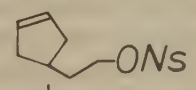
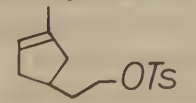
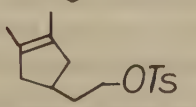


Die Methylgruppen sollten zudem einen stabilisierenden Einfluß auf das verbrückte Kation (14) haben und dadurch seine Bildung erleichtern. Tatsächlich verläuft die Solvolyse von iso-Bornyl-chlorid (17,X=Cl) in wässrigem Äthanol etwa 1000mal schneller als die von exo-Norbornylchlorid. Dafür ist, wie das folgende Beispiel zeigt, in geringem Maß die 7,7-Dimethylgruppe, hauptsächlich aber die 1-ständige Methylgruppe verantwortlich:

Die Acetolyse von apo-iso-Bornyl-p-Brombenzolsulfonat verläuft neunmal schneller als die von exo-Norbornyltosylat.[20] Der 1-Methylsubstituent verzerrt das verbrückte Kation 14 in Richtung auf eine klassische Grenzstruktur mit größtem Ladungsanteil am C1-Atom und begünstigt damit Substitution an dieser Stelle. Zum Beispiel ergibt die photolytische Zersetzung von Campherbenzolsulfonylhydrazon nur sehr wenig iso-Borneol, aber viel Camphenhydrat und Camphen (21). Führt man am C2-Atom Substituenten ein, die einen noch stärkeren stabilisierenden Einfluß auf die Grenzstruktur ausüben, wie zum Beispiel die p-Anisylgruppe, so erhält man ein überwiegend klassisches Kation, das auch in endo-Position

substituiert wird. Entgegen den Erwartungen reagierte das 6,6-Dimethyl-exo-norbornyltosylat nicht unter Ringöffnung und Substitution am C6-Atom, obgleich dieses tertiär ist und deshalb gegenüber den beiden anderen Positionen bevorzugt werden sollte. Außerdem zeigte diese Reaktion gegenüber exo-Norbornyltosylat eine 25-fache Verlangsamung, verlief aber noch 220mal schneller als die Solvolyse von 6,6-Dimethyl-endo-norbornyltosylat.[22] Man muß daher annehmen, daß am C6-Atom andere Bindungsverhältnisse herrschen als am C1- und C2-Atom. Nach Berechnungen von TRAHANOVSKY [23] soll ein Wechsel von sp^2- zu sp^3-Hybridisierung am C6-Atom das nichtklassische Norbornylkation um 19 kcal/Mol destabilisieren.

Beschreitet man die π-Route zum Norbornylkation, so bewirkt eine Einführung von zwei Methylgruppen an der Doppelbindung eine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit um jeweils den gleichen Faktor. Die Einführung einer α-Methylgruppe verringert die Reaktionsgeschwindigkeit fast bis auf das Maß der gesättigten Verbindung und ergibt auch weniger cyclisches Produkt [5,]

	$\frac{k_{(ungesättigt)}}{k_{(gesättigt)}}$
	2,1
	95
	605
	3315

Tab. 1

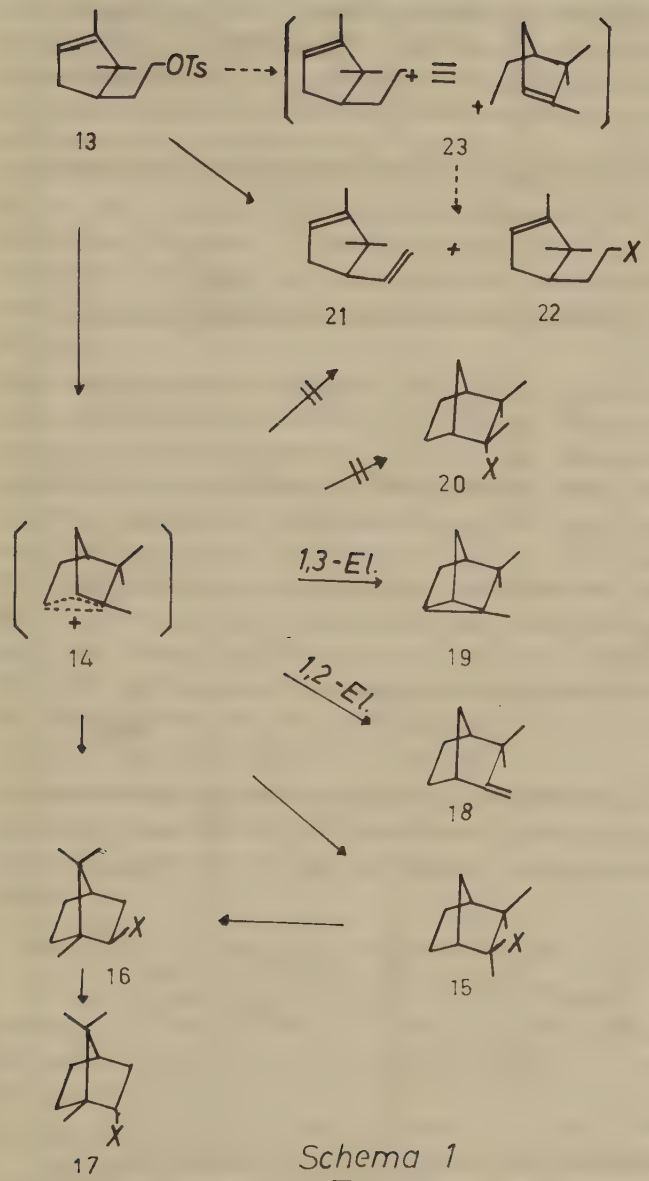
Die Tatsache, daß die beiden Methylsubstituenten an C3 und C4 die Reaktion um jeweils den gleichen Faktor beschleunigen, veranlaßte BARTLETT [24,25] zu dem Schluß, daß die Reaktion über einen symmetrischen Übergangszustand verläuft und daß auf diesen zuerst eine symmetrische Zwischenstufe wie (10) folgen muß.

2.2. Ergebnisse und Diskussion

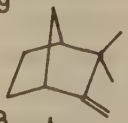
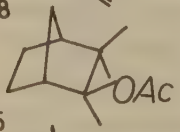
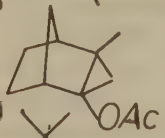
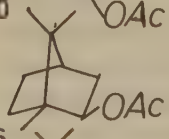
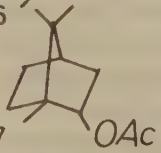
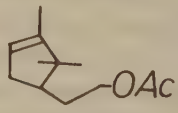
2.2.1. Solvolysen von 2,2,3-Trimethyl-3-cyclopenten-1-äthyltosylat (13)

Die Acetolyse ergab überwiegend cyclisches Produkt, das aber in seiner Zusammensetzung eine erhebliche Abhängigkeit von der Acidität der Lösung zeigte (Tab.2). Besonders fällt der hohe Anteil an iso-Bornylacetat (16) auf, der im Widerspruch zu den vorherigen Erwägungen über den Einfluß von Methylsubstituenten zu stehen scheint. Anhand von Schema 1 soll versucht werden, eine Deutung der Ergebnisse zu geben:

Das Tosylat (13) hat die Möglichkeit, unter Beteiligung der Doppelbindung zum verbrückten Kation (14) zu reagieren oder zum offenen Produkt (22) substituiert zu werden bzw. unter Eliminierung von p-Toluolsulfonsäure das Olefin (21) zu bilden. In Essigsäure ist der Anteil der direkten Substitution unbedeutend, in wässrigem Aceton ist er ganz verschwunden (Tab. 3). In Methanol/Methylat stellt er aber über 80 % des Reaktionsproduktes. Das beweist, daß die Doppelbindung mit dem Acetatanion und dem Wasser erfolgreich in der Nucleophilie konkurrieren kann, dem Methylatanion aber unterlegen ist. Außerdem ist die Polarität des Lösungsmittels von Einfluß, da in Essigsäure und wässrigem Aceton eine S_N1-Reaktion begünstigt wird. Das monocyclische Produkt (22) wird daher durch S_n2-Substitution gebildet und entstammt nicht dem nichtklassischen Kation (14). Dafür spricht auch der geringe Anteil an zugehörigem Olefin (21).



Schema 1

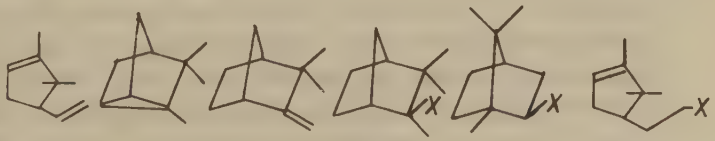
Reaktionsprodukt	HOAc	HOAc + NaOAc	HOAc + Harnstoff	Acetolyse von iso-Bornyltri-fluoroacetat (Lit. 26)
21	-	-	-	-
19	2,2	4,0	4,2	4,0
18 	1,2	68,6	18,5	76,0
15 	5,1	-	-	-
20 	-	-	-	-
16 	55,3	23,2	74,5	12,0
17 	12,7	-	-	-
22 	-	4,0	2,1	-

Tab. 2 Solvolyse von 13 in Eisessig (°)
(relative Ausbeute in %)

Die übrigen Produkte lassen sich von dem verbrückten Kation (14) ableiten. Durch 1,2- und 1,3-Eliminierung entstehen Camphen (18) und Tricyclen (19). Wegen der größeren Anzahl und Nähe der Protonen sowie seiner größeren Stabilität entsteht mehr Camphen (ΔH = 1,8 Kcal/Mol). Durch Substitution an C1 entsteht iso-Bornylacetat (17), durch Substitution an C2 Camphenhydratacetat (15). Die Solvolysen in wässr. Aceton und Methanol ergaben kein oder nur sehr wenig iso-Bornylderivat, obgleich gerade beim Methylat die Substitution weniger spezifisch sein sollte.

Daher kann auch die Substitution in Essigsäure nur in sehr geringem Maß direkt an C1 erfolgen, sondern es wird primär Camphenhydratacetat gebildet. Aus diesem entsteht dann unter Eliminierung weiteres Camphen und durch Wagner-Meerwein-Umlagerung iso-Bornylacetat. Wie auch ein Kontrollversuch zeigte, kann dann Letzteres in ungepufferter Lösung noch zum endo-Isomeren Bornylacetat umlagern. Für die Wahrscheinlichkeit dieses Reaktionsweges sprach auch der Darstellungsversuch von Camphenhydratacetat, der auch unter milden Bedingungen neben viel unveränderter Ausgangssubstanz und Camphen etwa gleiche Mengen von (15) und (16) neben etwas (17) ergab.

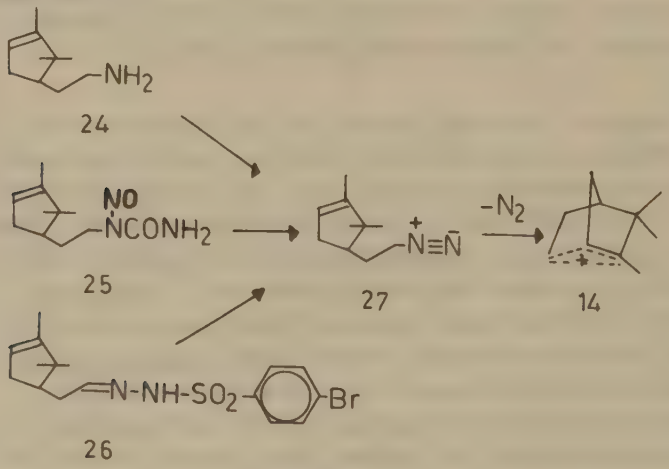
Sehr eindeutig war die Solvolyse in 80-prozentigem Aceton unter Anwesenheit der heterogenen Base Calciumcarbonat, bei der nur Camphenhydrat und Camphen erhalten wurden:

						
Aceton/ H_2O 80 : 20 X = OH	-	-	32,6	67,4	-	Spur
MeOH/MeONa X = OCH_3	0,6	0,2	8,9	7,9	0,2	82,2

Tab. 3 (Angaben in % rel.)

Dieses Ergebnis stimmt mit der Beobachtung von HANACK und Mitarbeitern überein, die aufzeigten, daß die Solvolyse eines Tosylats unter Beteiligung der Doppelbindung in wässrigem Aceton als Reaktion erster Ordnung verläuft [27].

2.2.2. Desaminierung. Beteiligung der Doppelbindung beim Zerfall des 2,2,3-Trimethyl-3-cyclopenten-1-äthyldiazoniumions



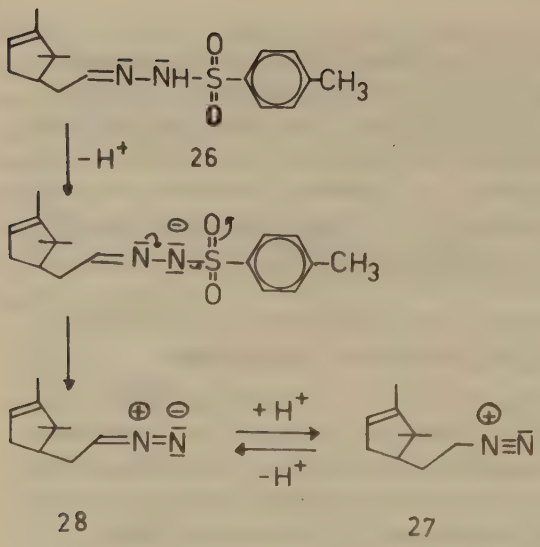
Schema 2

Schon von SAUERS wurde der Versuch unternommen, durch Desaminierung von 2,2,3-Trimethyl-3-cyclopenten-1-äthylamin mit salpetriger Säure zum Bornylsystem zu gelangen [12]. Er erhielt jedoch ein ziemlich unübersichtliches Ergebnis und identifizierte von etwa zehn Reaktionsprodukten nur den monocyclischen Alkohol (22). Auch der eigene Versuch ergab als Hauptprodukt (22) (29,7 %) und das zugehörige Olefin (21) (20 %). Daneben wurden Campholenaldehyd (12 %), sowie als einzige bicyclische Produkte Camphenhydrat (4,3%) und Camphen (1,4 %) gefunden.

Es ist bekannt, daß die Desaminierung im allgemeinen mehr umgelagertes Produkt als die Solvolyse liefert. Als Ursache dafür wird der stark exotherme Zerfall des Diazoniumions angesehen, der nur eine geringe Aktivierungsenergie (3-5 Kcal/Mol) benötigt und nicht von Lösungsmitteleinflüssen abhängig ist. Dabei entsteht ein sogenanntes "heißes" Carbonium, das energiereich und nur wenig solvatisiert ist.[28,29,30,31]
Trotz der geringeren Solvatisierung ist aber keine erhöhte Neigung zur Cyclisierung zu beobachten.

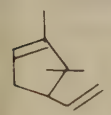
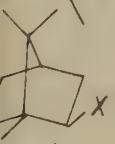
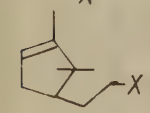
Das Ergebnis der Zersetzung des Nitrosoharnstoffs in Methanol/Methylat unterscheidet sich bis auf den größeren Anteil monocyclischen Olefins nicht wesentlich von dem der Solvolyse in dem selben Medium (Tab. 5). Der Mechanismus dieser Zersetzung ist unter Kap. 3.2. beschrieben.

Einen weiteren Weg zum Diazoniumion bietet die photolytische Zersetzung von Tosylhydrazonen [32,21]. Unter dem Einfluß der Base und der Lichtenergie zerfällt das Tosylhydrazon in ein Sulfinatanion und die Diazoverbindung 28. Diese steht durch Protonierung und Deprotonierung im Gleichgewicht mit dem Diazoniumion, das seinerseits wiederum in ein Carboniumion und ein Stickstoffmolekül zerfallen kann:



Schema 3

Da die Darstellung des Tosylhydrazons präparative Schwierigkeiten machte und sowohl bei der Darstellung in Eisessig als auch in Methanol nur ölige unkristallisierbare Produkte anfielen, wurde das besser zugängliche Brosylhydrazon eingesetzt. Der Versuch einer Belichtung in wässriger alkalischer Dimethoxyäthanlösung scheiterte daran, daß die Lösung jeweils nach Zusatz des Brosylhydrazons wieder inhomogen wurde. Das Ergebnis der photolytischen Zersetzung in Methanol/Methylat ist in Tabelle 4 aufgeführt.

	Desam. mit HNO_2 X = OH	Zersetzg. Nitrosoharnstoff X=OCH_3	Belichtg. Bros.hydr. X = OCH_3	Solv. in MeOH/MeONa X = OCH_3
	20,0	8,1	8,2	0,6
	-	-	0,1	0,2
	1,4	8,9	2,3	8,9
	4,3	4,2	3,0	7,9
	-	1	2,4	0,2
	-	-	0,8	-
	29,7	67,5	82,8	82,2
	12,0	-	-	-
bekannt	32,6	10	0,4	-

Tab. 4 (Angaben in % rel.)

Das Verhältnis von monocyclischem zu bicyclischem Reaktionsprodukt ist etwa halb so groß wie bei der Solvolyse in Methanol und der Nitrosoharnstoffspaltung (Tab. 5):

	Camphenyl- Bornyl-	bicyclisch monocyclisch
Photolyse Brosylhydrazon	1,7	0,1
Zersetzung Nitrosoharnstoff	13	0,17
Solvolyse in MeOH/MeONa	85	0,2
Solvolyse in HOAc/NaOAc	-	24
Solvolyse in HOAc/Harnst.	-	49
Solvolyse in Aceton/H_2O	100	100

Tab. 5

Besonders auffällig ist der verhältnismäßig große Anteil von iso-Bornyl- und Bornylmethyläther am bicyclischen Produkt. Dieses Ergebnis läßt sich weder mit der bisherigen Erfahrung einer überwiegenden C2-Substitution, noch mit einem nichtklassischen Zwischenzustand vereinbaren. Da bei dieser Reaktion genauso wie bei der Zersetzung des Nitrosoharnstoffs das Carboniumion durch den Zerfall eines Diazoniumions entsteht, läßt sich dieser

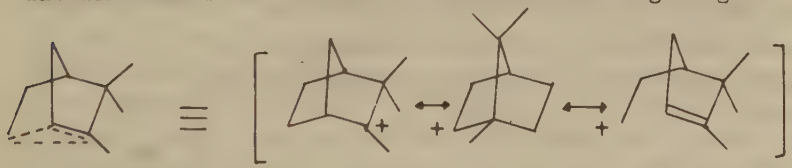
Unterschied im Ergebnis beider Reaktionen nicht erklären. Immerhin wurde auch hier wie bei allen anderen Reaktionen kein Methylcamphenilylmethyläther gefunden.

Vergleicht man die verschiedenen hier untersuchten Methoden der Carboniumionenerzeugung, so läßt sich an Hand der Ergebnisse folgender Schluß ziehen:

Da alle Reaktionen (mit einer Ausnahme) zumindest primär zu einer ausschließlichen exo-Substitution führen, muß dem Zwischenzustand ein weitgehend nichtklassischer Charakter zugeschrieben werden.

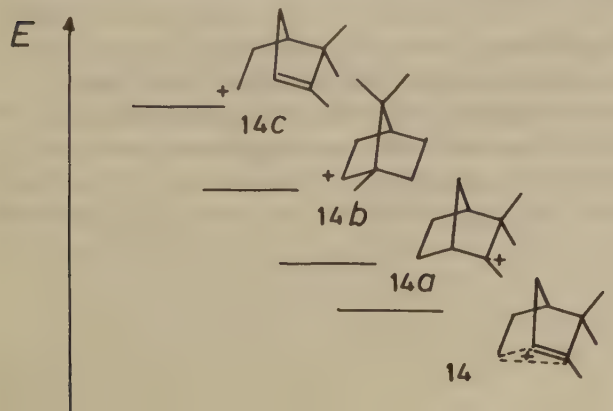
Da unter dem exo-Produkt wiederum bei weitem der Camphenylanteil überwiegt (unter kinetischer Kontrolle) muß man annehmen, daß das nichtklassische Kation unsymmetrisch und der Anteil der Grenzstruktur (a) am größten ist.

Aufgrund früherer Untersuchungen [22] muß man annehmen, daß der Anteil der offenen Grenzstruktur sehr gering ist:



14 a b c

Der Energieinhalt der Kationen läßt sich durch folgendes Energiediagramm veranschaulichen:



2.3. Zusammenfassung

Die Solvolyse von 2,2,3-Trimethyl-3-cyclopentenyläthyl-p-toluolsulfonat (π-Route zum Bornylkation) liefert im neutralen und sauren Medium fast ausschließlich bicyclische Produkte.

Unter kinetisch kontrollierten Bedingungen (in wässrigem Aceton) entstehen ausschließlich Camphenhydrat und Camphen. In gepufferter Essigsäure tritt überwiegend iso-Bornylacetat auf, in ungepufferter Essigsäure auch Bornylacetat. Diese Produkte bilden sich durch Umlagerung aus dem unbeständigen Camphenhydratacetat.
In alkalischem Methanol verläuft die Solvolyse weitgehend unter S_N2-Substitution zum monocyclischen Äther.

Im Vergleich mit der Solvolyse wurden folgende Desaminierungsreaktionen des 2,2,3-Trimethyl-3-cyclopentenyläthylsystems untersucht:

die Umsetzung des Amins mit salpetriger Säure,
die alkalische Spaltung des Nitrosoharnstoffs und
die alkalische Photolyse des p-Brombenzolsulfonylhydrazons.

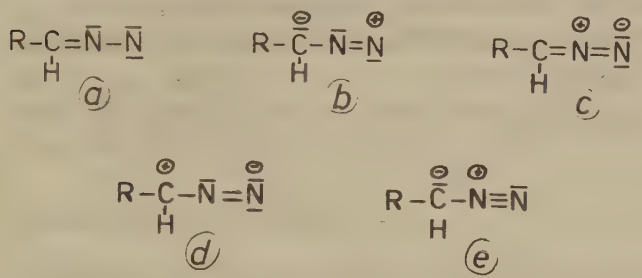
Die verschiedenen Wege zum Diazoniumion geben übereinstimmend einen kleinen Anteil (8-15 Prozent) an bicyclischen Endprodukten. Die Nachbargruppenbeteiligung der Doppelbindung ist bei der Desaminierungsreaktion erwartungsgemäß gering, aber immerhin nachweisbar.

Ob die Reaktionsfolge Desaminierung - Ringschluß zu einem klassischen oder nichtklassischen Bornylkation führt, war nicht eindeutig zu entscheiden: bei der Photolyse des Brosylhydrazons (aber auch nur dort!) entstand etwas Bornyläther durch endo-Substitution.

3. Nachbargruppenbeteiligung der C=N-Doppelbindung

3.1. Aliphatische Diazoverbindungen

Diazoalkane stellen Verbindungen mit einer weitgehenden Delokalisierung der p-Elektronen dar, die durch folgende mesomere Grenzstrukturen wiederzugeben ist:

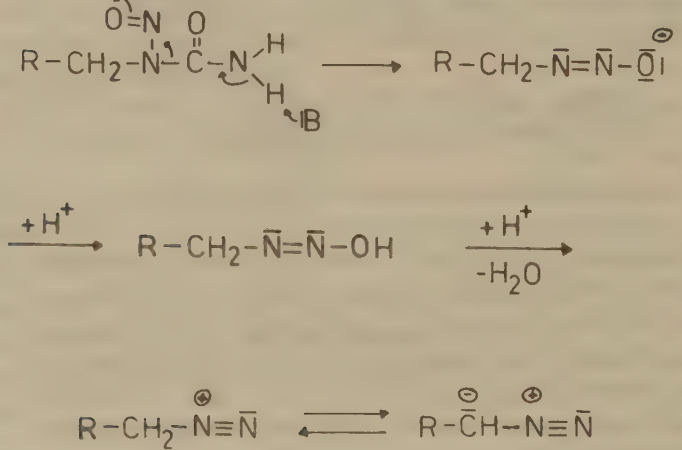


Die Strukturen (b) und (e) veranschaulichen die Nucleophilie des α-Kohlenstoffatoms, während die Strukturen (c) und (d) für nucleophile Reaktionen des endständigen Stickstoffatoms verantwortlich sind. Am häufigsten erfolgen Reaktionen aus den Strukturen b und e, jedoch sind auch Reaktionen aus den anderen Strukturen heraus nicht selten [7].

Aliphatische Diazoverbindungen stellen sehr instabile Verbindungen dar, die unter dem Einfluß von Protonen, aber auch von Licht und Wärme sehr leicht zerfallen. Besonders instabil sind Bis-diazoalkane, bei denen die Diazogruppen in geringer Entfernung zueinander stehen. So ist es nicht möglich, 1,2-Bis-diazoäthan in Äther zu isolieren und auch ätherische Lösungen von 1,3-Bis-diazopropan sind noch sehr unbeständig [39,40]. Erst kürzlich ist es gelungen, relativ beständige Lösungen von Bis-diazopropan in Cyclohexen bei -15° darzustellen.[41]

3.2. Zersetzung von Nitrosoharnstoffen, Gleichgewicht zwischen Diazoverbindung und Diazonium-Ion.

Eine Möglichkeit zur Darstellung aliphatischer Diazoverbindungen besteht in den alkalischen Zersetzungen von Nitrosoharnstoffen. Diese zerfallen hierbei über die Diazotatstufe in ein Diazoniumion, das in einem genügend alkalischen Medium durch Protonierung - Deprotonierung im Gleichgewicht mit dem Diazoalkan steht.



Schema 5

Der Beweis für eine gewisse Lebensdauer des Diazoniumions wurde durch den Austausch des Methylat-Anions im Methylat-Diazoniumion-Ionenpaar gegen ein Azid-Anion erbracht.(11)

3.3. Zersetzung von Bis-nitroso-diharnstoffen

Die Bis-Nitroso-diharnstoffe wurden durch Nitrosierung der Diharnstoffe in 15-prozentiger Schwefelsäure erhalten. Die Reaktion mit Natriumnitrit in Essigsäure als

auch die Nitrosierung mit N_2O_4 erwiesen sich als ungeeignet. Sie waren im Gegensatz zu den einfachen Nitrosoharnstoffen bemerkenswert stabil und konnten teilweise monatelang ohne Anzeichen von Zersetzung bei Zimmertemperatur gelagert werden. Bei der Eingabe in eine Methylatlösung erfolgte jedoch spontane Zersetzung, die innerhalb weniger Minuten beendet war. Dies ließ sich an der Stickstoffentwicklung und auch an der Entfärbung der anfangs durch die Diazoverbindung gelborange gefärbten Lösung verfolgen. Um die Basenabhängigkeit der Reaktion verfolgen zu können, wurde die Zersetzung in einer Konzentrationsreihe durchgeführt.

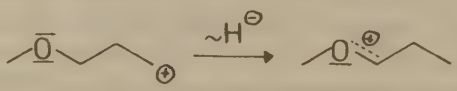
Ergebnisse und Diskussion

.1. Zersetzung von Trimethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff

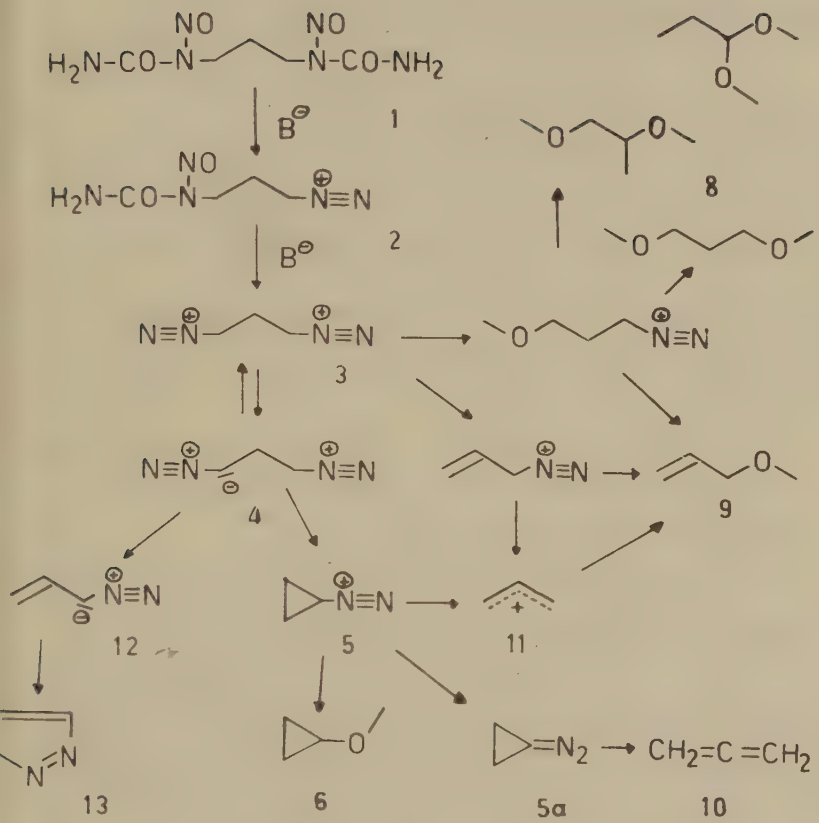
Der Reaktionsverlauf der Zersetzung ist sehr viel komplexer als der bei einfachen Nitrosoharnstoffen, da zwei Gruppen vorhanden sind, die unabhängig voneinander und mit zeitlichem Unterschied alle Reaktionsstufen durchlaufen können. (Schema 6) Durch den Angriff der Base entsteht über die Stufe (2) das 1,3-bis-Diazoniumion.[3] Dieses kann durch Deprotonierung an einem der beiden Kohlenstoffatome C1 oder C3 zu den beiden Stufen (4) reagieren, in denen jeweils ein Kohlenstoffatom die Diazogruppe trägt, während das andere ein Diazoniumion bildet. Durch den Angriff des partiell negativen α-Kohlenstoffatoms der Diazogruppe am Diazoniumion erfolgt unter gleichzeitiger Eliminierung von Stickstoff der Ringschluß zum Cyclopropyldiazoniumion:

4 5

Dieses kann unter weiterer Eliminierung von Stickstoff zum Cyclopropylmethyläther (6) substituiert werden. Das Bis-Diazoniumion (3) kann aber auch direkt zum Diäther (8) reagieren oder durch Stickstoffabspaltung, Eliminierung von Protonen und Substitution Allylmethyläther (9) bilden. Die Bildung des 1,3-Dimethoxypropans erfolgt durch S_N2-Substitution der beiden Diazoniumionen. Diese Reaktion findet bei niedriger Methylatkonzentration (Tab. 6) mit Ausbeuten von 74 und 67,5 Prozent auch hauptsächlich statt.
Es ist aber auch möglich, daß ein Diazoniumion substituiert wird, das andere aber Stickstoff abspaltet und ein primäres Carboniumion bildet, welches sich dann durch 1,2- und 1,3-Hydridverschiebung in die stabileren sekundären Carboniumionen umlagert. Diese werden dann zu den Diäthern 1,2- und 1,3-Dimethoxypropan substituiert. Die Hydridverschiebungsprodukte treten nur bei niedriger Methylatkonzentration auf, da hier das Diazoniumion in größerer Konzentration vorliegt und auch genügend Zeit zum Zerfall und anschließender Verschiebung bleibt, bevor es zu einer S_N2-Substitution kommen kann. Bemerkenswert ist, daß mehr 1,3- als 1,2-Hydridverschiebung gefunden wurde. Dafür dürfte die stabilisierende Wirkung der schon am C3-Atom vorhandenen Methoxygruppe verantwortlich sein, die zu der Bildung eines Carboxoniumions führt:



Bei hohen Methylatkonzentrationen findet eine zunehmende Deprotonierung der Diazoniumionen statt, die zu den Diazoniumionen mit je einer Diazogruppe und schließlich zu dem 1,3-bis-Diazopropan führen kann. Bevor jedoch das zweite Diazoniumion deprotoniert wird, erfolgt überwiegend der Ringschluß zum Cyclopropyldiazoniumion (5). Dieses kann entweder direkt zum Cyclopropyläther (6) substituiert werden oder es zerfällt zum Cyclopropylkation, das entweder durch ein Methylatanion abgefangen



Schema 6

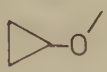
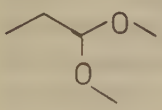
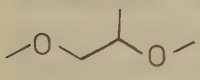
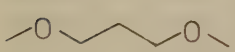
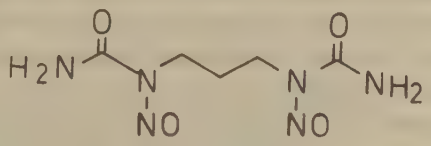
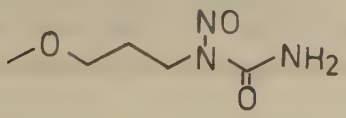
	$NaHCO_3$	Na_2CO_3	0,2 n	0,5 n	0,1 n
	21,0 10,5	24,5 11,1	16,9 13,7	15,0 9,7	14,2 8,9
	- -	2,9 -	51,0 -	50,6 -	45,4 -
	2,5 3,5	1,9 2,3	1,0 1,8	- 1,8	- 1,5
	1,8 1,5	1,3 1,6	- 0,8	- 1,1	- 0,6
	73,1 85,5	68,0 84,0	22,5 83,7	26,7 87,4	18,9 89,6
$CH_2{=}C{=}CH_2$	0,6	1,4	8,6	7,7	21,5
Ausbeute % abs.	59,2 100,5	51,9 100,8	43,2 103,0	41,4 102,6	31,7 101,2

Tabelle 6 (Angaben in rel. %)

Zersetzung von a)



Zersetzung von b)



wird oder sich zum Allylkation (11) öffnet. Das Cyclopropyldiazoniumion befindet sich aber auch wieder im Gleichgewicht mit Diazocyclopropan (5a), das in Allen und Stickstoff zerfällt [11]. Aus dem deutlichen Anstieg der Ausbeute an Allen (21,5 % in 1,0 n Methylat), ist die vermehrte Bildung von 1,3-bis-Diazopropan und Diazocyclopropan bei hoher Methylatkonzentration ersichtlich [11, 70-73]. Durch den Zerfall der Diazoniumionen (4) kann sich eventuell auch Vinyldiazomethan [12] bilden, das für seine Neigung bekannt ist, durch eine innere Cycloaddition Pyrazol zu bilden [74,75,56]. Eine solche Reaktion würde die Abnahme der Gesamtausbeute bei höheren Methylatkonzentrationen erklären.

12 13

Eine damit aber notwendigerweise verbundene merkliche Abnahme der Stickstoffausbeute konnte nicht beobachtet werden.

Zum Vergleich mit der Zersetzung des Dinitrosoharnstoffes (Spalte a) wurde das Ergebnis der Spaltung von N-(3-Methoxypropyl)-N-nitrosoharnstoff in die Tabelle aufgenommen (Spalte b). In Bicarbonat/Methanol und Carbonat/Methanol gleichen sich die Ergebnisse weitgehend. Der 10 - 15 Prozent geringere Anteil Allylmethyläther wird durch die entsprechend höhere Ausbeute an 1,3-Dimethoxypropan ausgeglichen. Dieser Unterschied wird entweder durch einen statistischen Faktor bewirkt, weil beim 1,3-Diazoniumion die Chance für einen Zerfall doppelt so groß ist, oder aber es findet auch schon bei den niedrigen Methylatkonzentrationen eine gewisse

Deprotonierung statt, die eine Nachbargruppenbeteiligung ermöglicht. Da das Cyclopropylkation aber unter diesen Bedingungen noch nicht abgefangen wird, erfolgt durch seine Öffnung eine erhöhte Bildung von Allylmethyläther (Spalte a).
Bis auf eine Abnahme der Hydridverschiebung zeigt die Zersetzung b keine merkliche Abhängigkeit von der Basenkonzentration.

Die relativ höhere Ausbeute an Allylmethyläther bei der Zersetzung des Bisnitrosoharnstoffs legt die Vermutung nahe, daß der ursprüngliche Anteil der Nachbargruppenbeteiligung noch höher liegt und daß ein Teil des Allylmethyläthers durch Zerfall des Cyclopropyldiazoniumions entstanden ist. Bei der Zersetzung von Cyclopropylnitrosoharnstoff in 2 n Methylat findet man in einer Ausbeute von 30 - 40 Prozent Cyclopropylmethyläther (6) und Allylmethyläther (9).[11] Ersteres nimmt von diesem Anteil 86 Prozent und letzteres 14 Prozent ein. Das entspricht einem Verhältnis von 4,9. Diesen Wert erreicht das Verhältnis, das bei der Spaltung des bis-Nitrosoharnstoffs in 0,5 n und 1,0 n Methylat erhalten wird, nicht:

	Konzentration an Methylat	6/9
Zersetzung von Cyclopropylnitrosoharnstoff [11]	2,0 n	4,9
Zersetzung von Trimethylen-bis-N-nitrosodiharnstoff	Na_2CO_3	0,12
	0,2 n	3,1
	0,5 n	3,4
	1,0 n	3,2

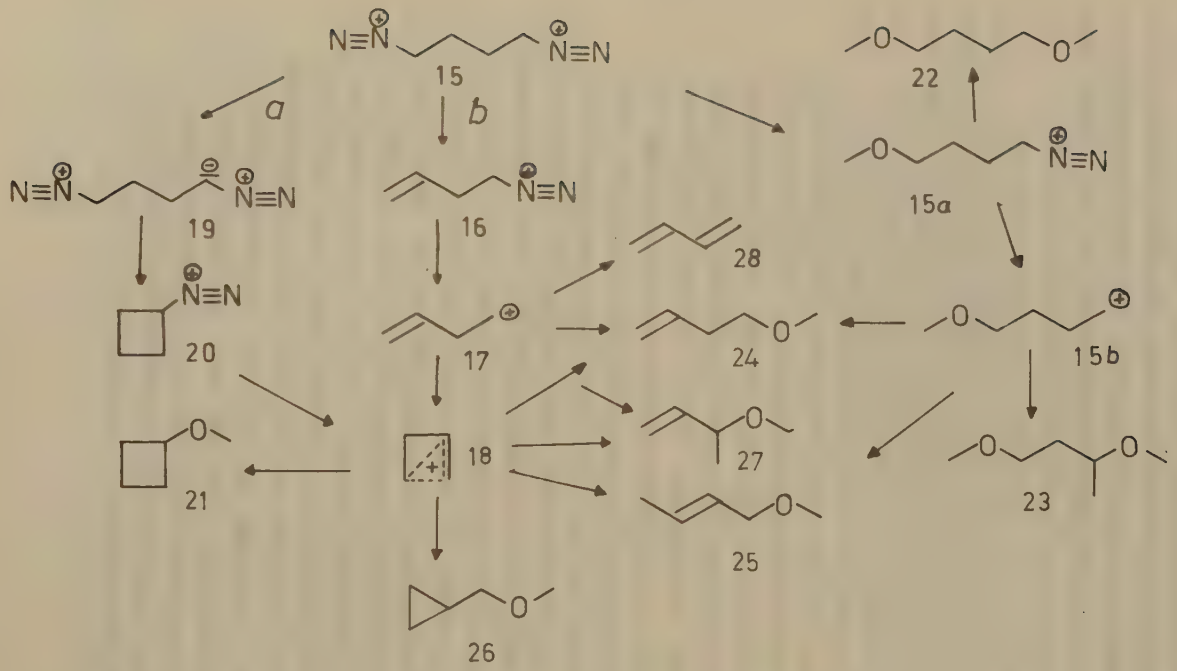
Aus dem Vergleich der Verhältnisse läßt sich abschätzen, daß bis zu zwei Drittel der Ausbeute an Allylmethyläther durch Öffnung des Cyclopropylkations entstanden sein können.

Es ist daher auch nicht sicher, ob nicht ein Teil der Ausbeute an Allylmethyläther bei geringer Methylatkonzentration schon aus dem Cyclopropylkation hervorgeht. Das würde bedeuten, daß selbst bei geringer Basenkonzentration ein gewisser Prozentsatz der Diazoverbindung vorliegt. Ein Ringschluß würde dann auch hier stattfinden, das Cyclopropylkation aber infolge der geringen Methylatkonzentration nicht abgefangen werden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Ausbeute an Cyclopropylmethyläther und Allen keine Aussage über das wirkliche Ausmaß der Nachbargruppenbeteiligung machen kann, sondern nur eine untere Grenze bei Vernachlässigung aller Konkurrenzreaktionen angibt.

2. Zersetzung von Tetramethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff

Während sich die Bildung von Cyclopropylmethyläther nur über eine Nachbargruppenbeteiligung erklären läßt, werden die Verhältnisse beim Tetramethylen-bis-diazoniumion unübersichtlicher (Schema 7). Der ohnehin schon geringe Anteil Cyclobutylmethyläther (21) (1,1 - 3,3 %, Tab. 2) kann über zwei Reaktionswege zustande kommen: Neben dem Weg über die Nachbargruppenbeteiligung (a) kann die Reaktion auch über das Homoallyl- und das Bicylobutoniumion (18) verlaufen (b). Vergleicht man die Ausbeute an Cyclobutylmethyläther mit der, die bei der Zersetzung von Butenyl-N-nitrosoharnstoff erhalten wird (3,1 - 5,2 %), so findet man ähnliche Werte vor.[43] Auch die Ausbeuten der Produkte trans-Crotylmethyläther (25) und Cyclopropylcarbinylmethyläther (26) unterscheiden sich nicht wesentlich, obgleich nur (26) ausschließlich aus der Vorstufe (18), dem Bicyclobutoniumion (75), entstehen kann. Die Produkte (24), (25) und (27) können auch durch eine zeitlich unterschiedliche Zersetzung der beiden Nitrosoharnstoffgruppen zustandekommen, was auch für die Diäther (22) und (23) gilt. In einem solchen Fall würde das eine Diazoniumion schon zerfallen und weiterreagieren, bevor sich das andere gebildet hat. Es scheint, daß hierbei die Art der Zugabe auch eine Rolle spielt, da der Nitrosoharnstoff wegen seiner schlechten Löslichkeit in Methanol immer fest zugegeben wurde. Dadurch kann bei der Heftigkeit der Reaktion ein Teil der Substanz, bevor er sich auflöst, schon heterogen mit der Base reagieren. Der Nitrosoharnstoff wurde daher immer möglichst fein gepulvert, um eine solche Reaktionsweise weitgehend zu vermeiden. Auch wenn ein Teil des Cyclobutylmethyläthers durch Reaktion über den Weg a entstanden sein sollte, so wäre das Ausmaß der Nachbargruppenbeteiligung, verglichen mit dem bei der Zersetzung von Trimethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff, sehr unbedeutend.



Schema 7

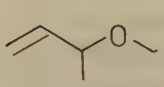
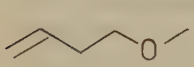
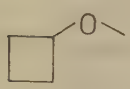
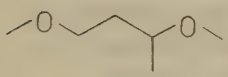
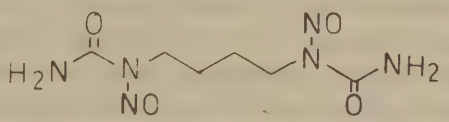
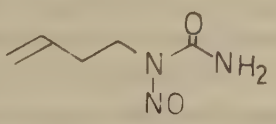
	$NaHCO_3$	Na_2CO_3	0,2 n	0,5 n	1,0 n	2,0 n
	2,9 10,1	2,2 9,8	2,8 -	3,0 7,2	3,4 6,3	2,0 -
	42,5 79,4	32,2 80,8	32,4 -	38,2 83,9	25,2 86,6	27,2 -
	4,1 2,1	4,2 1,8	2,8 -	3,4 1,6	3,0 1,4	3,7 -
	2,6 5,2	3,3 4,3	1,3	2,0 3,9	2,5 3,1	1,1 -
	2,1 3,2	1,9 3,3	1,0 -	1,6 3,4	1,8 2,6	0,9 -
	6,0	9,6	4,3	3,8	3,9	2,2
	39,3	46,6	55,4	40,0	60,2	62,9
Ausbeute % abs.	84,7	72,6	59,5	49,6	43,6	45,6

Tabelle 7 (Angaben in rel. %)

Zersetzung von *a)* 

Zersetzung von *b)* 

(43)

Hierfür könnten drei Faktoren verantwortlich sein:

1. der um ein C-Atom vergrößerte Abstand bewirkt eine derartige Verminderung der Reaktivität, indem in der Konkurrenz der Nucleophile Diazoverbindung und Methylatanion letzteres den Vorrang gewinnt.
2. Die ungünstige sterische Anordnung. Durch die freie Drehbarkeit befinden sich die C1- und C4-Atome nur selten in der notwendigen cis-Stellung. Diese ist dagegen bei nur drei C-Atomen immer gewährleistet.
3. Das Cyclobutyldiazoniumion (20) zerfällt in ein Bicyclobutoniumion. Aus diesem entsteht dann nur ein gewisser Prozentsatz an Cyclobutylmethyläther, der dem Ergebnis der Zersetzung von Butenylnitrosoharnstoff gleichen sollte.

Nur der Cyclobutylmethyläther (21) und der Cyclopropylcarbinylmethyläther (26) können ausschließlich aus dem Bicyclobutoniumion entstehen. Der Butenylmethyläther (24) hat sogar drei mögliche Vorstufen: er kann direkt aus dem Homoallylkation (17) entstehen, durch Substitution am Bicyclobutoniumion (18) gebildet werden oder über das Methoxydiazoniumion (15 a) zustandekommen. Aus diesem lassen sich auch der trans-Crotylmethyläther (25) und der Diäther (23) ableiten.

Daher ist der Versuch, durch einen Vergleich der Verhältnisse der Ausbeuten an Butenylmethyläther zu Cyclo-butylmethyläther, bei der Zersetzung der beiden verschiedenen Nitrosoharnstoffe (Spalte a u. b, Tab. 7) auf eine gemeinsame Zwischenstufe zu schließen, nicht sinnvoll. In zwei Fällen ist dieses Verhältnis zwar sehr ähnlich (in $NaHCO_3$/MeOH und 0,5 n MeONa, Spalte a: 16,1 u. 19, Spalte b: 15 u. 21), in zwei weiteren Fällen ist es aber sehr unterschiedlich (Na_2CO_3/MeOH und 1,0 n MeONa, Spalte a: 9,7 u. 10, Spalte b: 18 u. 28).

Eine Entscheidung über die Frage, ob nun tatsächlich die

Beteiligung gering ist, oder aber der Zerfall des Cyclobutyldiazoniumions zum Bicyclobutoniumion für die geringe Ausbeute an Cyclobutylmethyläther verantwortlich ist, dürften die beiden nächsten Beispiele erleichtern. Wenn bei längerer Kohlenstoffkette noch Produkte aus einer Beteiligung der Diazogruppe nachweisbar sind, so muß diese auch bei vier Kohlenstoffatomen möglich sein.

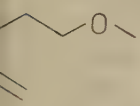
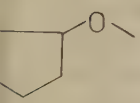
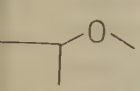
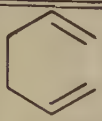
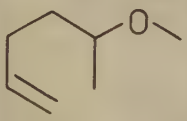
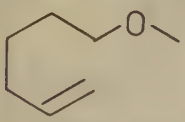
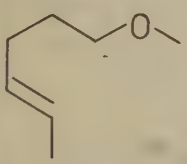
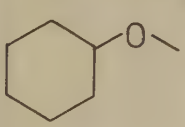
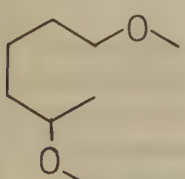
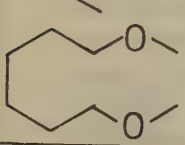
	$NaHCO_3$	Na_2CO_3	0,4 - 0,0 n	0,2 n	0,5 n	1,0 n
	0,38	0,75	3,5	3,2	2,6	2,5
	26,5	25,6	25,5	22,3	24,2	35,6
	-	-	2,3	2,1	2,1	1,9
	11,1	11,3	10,5	11,2	10,3	10,6
	62,1	62,4	58,2	61,6	60,8	49,4
esamt abs.	52,3	53,1	55,7	56,6	71,0	59,4

Tabelle 8

3.3.3. Zersetzung von Pentamethylen- und Hexamethylen-bis-N-nitrosodiharnstoff.

Die Zersetzung des Pentamethylen-bis-N-nitrosoharnstoffs ergab 0,4 - 5,8 % cyclisches Produkt. In Hydrogenkarbonat/Methanol und Karbonat/Methanol wurden nur 0,4 und 0,8 Prozent Cyclopenten gefunden. Erst in Na-Methylat trat auch Cyclopentylmethyläther auf. Dagegen zeigte die Zersetzung des Hexamethylen-bis-N-nitrosodiharnstoffs keine Cyclisierung bis auf die Ausnahme in 1,0 n Methylat, bei der 5 Prozent Cyclohexen gefunden wurden. Da aber auch hier kein Cyclohexylmethyläther auftrat, ist es wahrscheinlich, daß das Cyclohexen durch Zerfall des bis-Diazo-hexans entstanden ist. Es wurde für unwahrscheinlich gehalten, daß das Cyclopenten und der Cyclopentylmethyläther durch eine Nachbargruppenbeteiligung der Doppelbindung aus dem Pentenyl-diazoniumion entstanden waren. Um sicher zu gehen, wurde der Pentenylnitrosoharnstoff in 0,2 n Methylat zersetzt, wobei kein cyclisches Produkt gefunden wurde.
Ein solcher Angriff der C=C-Doppelbindung wäre dann auch im Hexenyldiazoniumion zu erwarten gewesen. Es wird aber berichtet[44], daß die Cyclisierung bei der Solvolyse von Hexenyl-p-Nitrobenzolsulfonaten stark von der Nucleophilie des Lösungsmittels abhängig ist. So bewirkt schon bei der Acetolyse eine Erhöhung der Acetatkonzentration eine beträchtliche Verminderung der Cyclisierung. Es ist daher unwahrscheinlich, daß in dem weniger polaren Methanol in Gegenwart des stärker nucleophilen Methylatanions eine derartige Reaktion von Bedeutung wird. Damit stimmen auch die Ergebnisse von Kap. 2.2.1. überein, wo bei weitaus günstigeren Bedingungen der Anteil an cyclischem Produkt in Methanol/Methylat wesentlich geringer als bei der Solvolyse in Essigsäure oder Aceton/Wasser wird.

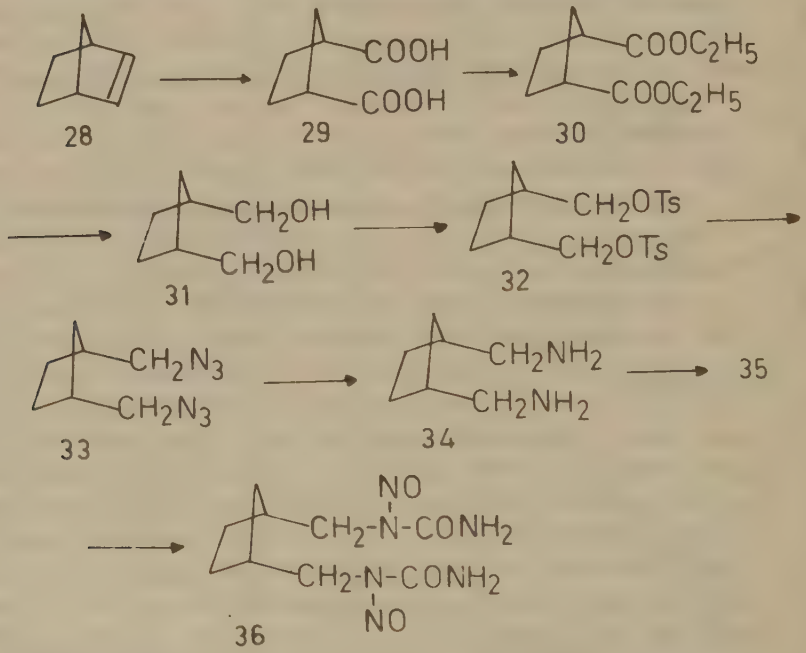
Der Anteil von immerhin noch 5,8 % Cyclisierung muß daher bei dem Pentamethylensystem der Beteiligung der Diazogruppe zugeschrieben werden.

	$NaHCO_3$	Na_2CO_3	0,2 n	0,5 n	1,0 n
	6,1	6,6	2,6	-	-
	-	-	-	-	5,0
	3,9	3,5	3,5	2,0	1,4
	40,0	37,0	38,2	38,4	37,0
	5,5	8,5	10,3	7,6	8,0
	-	-	-	-	-
	5,5	5,8	5,7	5,5	4,5
	39,0	38,6	39,7	46,5	44,1
gesamt % abs.	98	80	98,3	83	83

Tab. 9

3.3.4. Zersetzung von Cyclopentan-cis-1,3-di-(methylen-N-nitrosoharnstoff

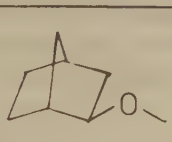
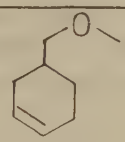
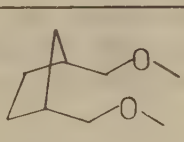
Als ein Beispiel sterisch günstiger Anordnung wurde der Nitrosoharnstoff (36) ausgewählt, bei dem die Pentamethylenkette in der cis-Stellung fixiert ist. Für seine Darstellung wurde der folgende Weg beschritten:

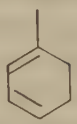


Aus Norbornen (28) wurde durch Oxydation mit Kaliumpermanganat [76] die Norcamphersäure (29) dargestellt. Diese wurde nach Veresterung zum Diol (31) reduziert und mit p-Toluolsulfochlorid zum Tosylat (32) umgesetzt [77], das dann nach dreitätigem Kochen mit einem großen Überschuß Natriumazid in wässrigem Aceton das Diazid (33) lieferte. Das Diazid wurde mit überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid zum Diamin (34) reduziert und dieses ohne weitere Isolierung zum Diharnstoff (35) umgesetzt.

Die Gesamtausbeute über diese beiden Stufen betrug 59 %. Der Harnstoff wurde dann wie üblich nitrosiert und der Nitrosoharnstoff (36) wieder in einer Konzentrationsreihe zersetzt.

Das Gaschromatogramm zeigte über dreißig Peaks, deren Flächenverhältnis sich nicht wesentlich mit der Basenkonzentration änderte. Daher wurden nur die Produkte der Zersetzung in 0,2 n Methylat, soweit sie identifiziert werden konnten, quantitativ bestimmt. (Tab. 5)

	 43	 46	 39	Olefine
Ausbeute % abs.	4,7	11,3	4,9	3,15

	38	47	 48	49	50
Ausbeute % rel.	1	12,4	4,0	1,4	8,2

Tab. 10

Als einziges Produkt einer Nachbargruppenbeteiligung der Diazogruppe wurde exo-Norbornylmethyläther (43) gefunden. Um eine sichere Unterscheidung vom endo-Norbornylmethyl-

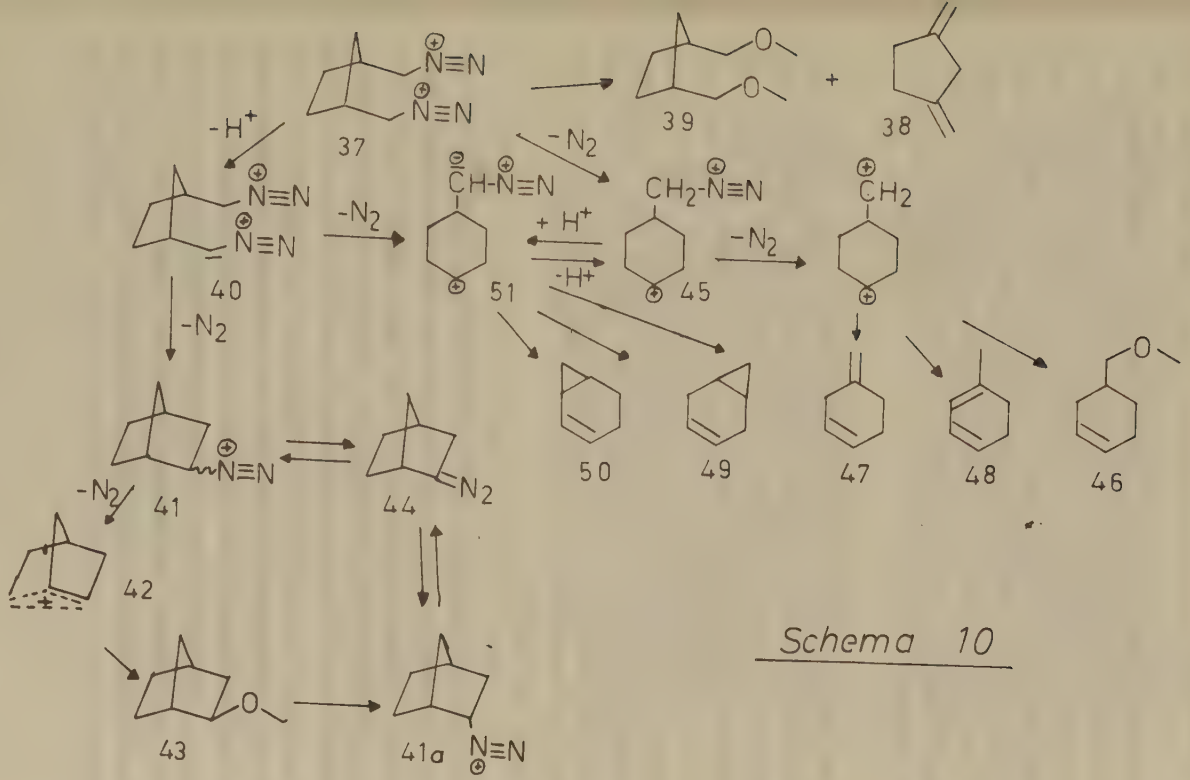
äther zu ermöglichen, wurde eine Zersetzung in 0,2 n Äthylat durchgeführt. Hierbei konnte mit Hilfe einer Vergleichsmischung gut zwischen den beiden Isomeren unterschieden werden und es wurde nachgewiesen, daß in der Reaktion nur exo-Produkt entstanden war.

Um die Kohlenwasserstoffe zu identifizieren, wurde das Reaktionsgemisch auf zwei verschiedenen Kapillarsäulen (1G2, 7G3) mit den Zersetzungsprodukten der photolytischen Zersetzung von Tetrahydrobenzaldehydtosylhydrazon verglichen [45]. Dabei wurden die Olefine 4-Methylencyclohexen (47), 1-methylcyclohexadien-1,3 (48), 3-Norcaren (49) und 2-Norcaren (50) gefunden, die zusammen 25 Prozent der Kohlenwasserstoffe ausmachten.

Das Bis-diazoniumion (37) hat drei Möglichkeiten zur weiteren Reaktion:

1. ein Diazoniumion wird zur Diazogruppe deprotoniert und ein Ringschluß findet statt. Dabei entsteht ein Norbornyldiazoniumion (41), das die Diazoniumgruppe entweder in endo- oder exo-Stellung trägt; da aber nur exo-Produkt entstanden ist, muß man annehmen, daß das Diazoniumion zum nichtklassischen Norbornylkation zerfallen ist, welches ausschließlich in exo-Position substituiert werden kann, oder aber, daß von vornherein ein endo-Norbornyldiazoniumion vorgelegen hat. Das endo-Diazoniumion kann sich eventuell auch aus dem exo-Diazoniumion durch Isomerisierung über die Diazoverbindung bilden.

2. aus dem Bis-diazoniumion bilden sich direkt der Diäther (39) und das Dien (38). Der erstere hatte aber mit 4,9 % im Gegensatz zu den vorherigen Systemen nur einen geringen Anteil und letzteres war nur in



Schema 10

Spuren vorhanden.

3. das Bis-diazoniumion (37) lagert unter Ringerweiterung um und bildet Folgeprodukte, die sich aus den Kationen (45) und (51) herleiten. Aus Tabelle 10 läßt sich ersehen, daß die Erweiterung zum Sechsring die Hauptrolle gespielt hat. Die treibende Kraft dieser Reaktion wird die Beteiligung der C-5-C1 Bindung sein, die zu einem sekundären Carboniumion und dem spannungsfreieren Sechsring führt.

Durch den Weg 3 wird das Bis-diazoniumion aus dem Gleichgewicht mit der Diazoverbindung weggefangen und dadurch die Cyclisierung benachteiligt. Diese Umlagerung stellt eine Nachbargruppenbeteiligung der C5-C1-Bindung beim Zerfall des Diazoniumions dar, die wirksam wird, bevor dieses zur Diazoverbindung deprotoniert wird und eine Beteiligung der C=N-Doppelbindung möglich ist. Durch diese Umlagerung wird auch die SN2-Substitution zum Diäther (39) benachteiligt, die mit 4,9 Prozent Ausbeute sehr gering ist.

Aber auch das Diazoniumion (40) mit einer Diazogruppe kann noch zum Sechsring umlagern. Aus dieser Stufe (51) kann durch Deprotonierung wieder das Diazoniumion (45) entstehen, oder die Diazoverbindung zerfällt in ein Carben und bildet die Einschiebungsprodukte (50) und (49) bzw. das Olefin (47). Das Verhältnis der Ausbeute der beiden Norcarene (50) und (49) steht nicht im Widerspruch zu dem Ergebnis der Photolyse von Tetrahydrobenzaldehyd-tosylhydrazon unter aprotischen Bedingungen (45, 46). Dort wurde beobachtet, daß das Carben aus konformativen Gründen bevorzugt zum Norcaren (50) einschiebt.

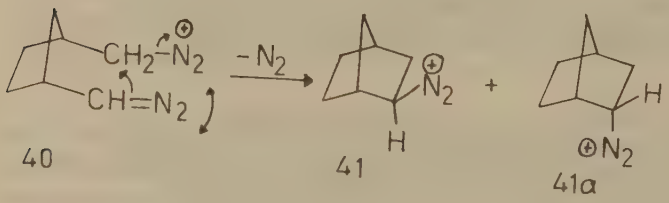
Der Hauptpeak unter den Kohlenwasserstoffen, der die übrigen 75 Prozent ausmachte, konnte nicht identifiziert werden. Es ist aber wahrscheinlich, daß er einer ringoffenen Vorstufe entstammt, da seine Hydrierung n-Heptan ergab. Von den Olefinen kann man auf eine große Anzahl von Mono- und Diäthern schließen, deren Zahl noch durch cis-trans-Isomerie erhöht wird. Dadurch läßt sich das unübersichtliche Ergebnis dieser Zersetzung erklären.

Der Diäther (39) und exo-Norbornylmethyläther (43) entstammen beide dem unumgelagerten bis-Diazoniumion (37). Relativ zu der Ausbeute an Diäther (4,9 %) ist aber die Ausbeute an exo-Norbornylmethyläther (4,7 %) hoch. Dagegen betrugen die Absolutausbeuten an Cyclopentylmethyläther und Cyclopenten bei der Zersetzung des Pentamethylendinitrosoharnstoff nie über 3,3 Prozent. Die Ausbeute an 1,5 -Dimethoxypentan lag aber über 30 Prozent (Tab. 8).

Es läßt sich nicht entscheiden, ob die Bildung von exo-Norbor-nylmethyläther über eine klassische oder nichtklassische Zwischenstufe verläuft, denn der Zerfall eines endo-Diazoniumions ergibt ebenso wie der eines exo-Diazoniumions überwiegend exo-Substitution [78]. Im Gegensatz zu der Protonierung eines 2-Diazonorbornans, ist die Bildung des Diazoniumions im vorliegenden Fall nicht mit dem Angriff eines Protons verbunden; damit scheidet die Bevorzugung einer exo-Protonierung aus. Bei Nachbargruppenbeteiligung einer Diazogruppe bildet sich gleichzeitig mit dem Angriff des Elektronenpaares am Diazoniumion aus der Diazoverbindung ein neues

Diazoniumion.

Wenn nicht der Einfluß des syn-Wasserstoffatoms am C7-Atom oder der des endo-Wasserstoffatoms am C6-Atom von großer sterischer Bedeutung wird, hat das Diazoniumion die freie Wahl der exo- oder endo-Position:



40 41 41a

Zusammenfassung

Bei der alkalischen Spaltung von Trimethylen-bis-N-nitrosodiharnstoff in Methanol wurden bis zu 51 Prozent Cyclopropylmethyläther gefunden. Dieses Produkt läßt sich nur durch eine Beteiligung der C=N-Doppelbindung der Diazoverbindung am Zerfall des Diazoniumions erklären.

Bei geringer Methylatkonzentration ist diese Beteiligung mit 0-2,9 % an cyclischem Produkt sehr gering und erreicht in 0,2 n Methylat mit 51 Prozent ihr Maximum. Eine weitere Erhöhung der Methylatkonzentration bewirkt eine geringe Abnahme der Ausbeute an Cyclopropylmethyläther.

Bei der Spaltung von Tetramethylen-bis-N-nitrosoharnstoff wird sowohl bei geringer als auch bei hoher Methylatkonzentration nur ein geringer Prozentsatz (1,1 - 3,3 %) Cyclobutylmethyläther gefunden. Aufgrund des Vergleichs mit Ergebnissen der Spaltung von Butenyl-N-nitrosoharnstoff muß dieser Anteil hauptsächlich der Substitution am Bicyclobutoniumion zugeschrieben werden.

Die Zersetzung von Pentamethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff ergab nur bei hoher Methylatkonzentration Cyclopentylmethyläther (2,3 - 1,9 %). Um auszuschließen, daß dieser Anteil aus einem verbrückten Pentenylkation entstanden war, wurde der Pentenyl-N-nitrosoharnstoff gespalten, wobei erwartungsgemäß keine Cyclisierung beobachtet wurde.

Das Zersetzungsprodukt von Hexamethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff enthält selbst bei hohen Methylatkonzentrationen keinen Cyclohexylmethyläther.

Die Zersetzung von Cyclopentan-1,3-di-(methylen-N-nitrosoharnstoff), der eine Pentamethylenkette mit sterisch günstig fixierten Reaktionszentren enthält, lieferte bei hoher Methylatkonzentration 4,7 Prozent exo-Norbornylmethyläther. Die Ursache der unerwartet geringen Erhöhung

des cyclischen Anteils im Vergleich zur normalen Pentamethylenkette ist in der Umlagerung zum Sechsring zu suchen.

Die Ergebnisse beweisen, daß bei hoher Methylatkonzentation ein Gleichgewicht zwischen der Diazoverbindung und dem Diazoniumion besteht. Unter günstigen Bedingungen (ausreichende Nähe und cis-Stellung) kann die Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung der Diazogruppe sich als Nachbargruppe am Zerfall des Diazoniumions beteiligen.

EXPERIMENTELLER TEIL

4.1. Gaschromatographie

Die Analyse der Reaktionsgemische wurde mit Geräten der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Die Identifizierung der Substanzen erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten, die soweit es möglich war auf zwei verschiedenen Säulen festgestellt wurden.

Im Folgenden werden für die einzelnen Systeme die genauen Daten der gaschromatographischen Analyse einschließlich der Retentionszeit der gefundenen Produkte angegeben.

a.) Ringschluß zum Bornylsystem (Kap. 2.2.1)

Gerät: Fraktometer F 6/1HF

Meßzelle: Flammenionisationsdetektor (FID)

Säule: 50 m Kapillarsäule nach Golay, beschichtet mit Polypropylenglykol (1G3 Perkin Elmer)
50 m Kapillarsäule nach Golay, beschichtet mit Squalan (3G2 Perkin Elmer)

Retentionszeiten (1G3, Eingangsdruck 1,5 atm, Nebenfluß 140 ml N_2/min, Teilungsverhältnis 1:125) Temp. 130° C:

Tricyclen 4,5; Camphen 5,1; iso-Bornylacetat 22,1; Bornylacetat 22,9; 2,2,3-Trimethyl-3-cyclopenten-1-äthylacetat 30,0; Camphenhydrat 16,1.

Temp. 65° C: Bornen 11,8; 1-Vinyl-2,2,3-trimethyl-3-cyclopenten 12,8; Tricyclen 13,9; Camphen 16,3; Camphenhydratmethyläther 83,0; iso-Bornylmethyläther 50,4; Bornylmethyläther 55,5; 2,2,3-Trimethyl-3-cyclopenten-1-äthylmethyläther 85,6).

b.) Zersetzung von Trimethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff (Kap. 3.3.1.)

Gerät: Fraktometer F-7

Meßzelle: Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)

Säulen: gepackte Säule, 4 m, Chromosorb P belegt mit 22 % TGL; 8 m TGL wie vorher; 6 m TGL wie vorher
(TGL = Tetraäthylenglykoldimethyläther)

Retentionszeiten (8 m TGL, 70° C, Durchfluß 97 ml H_2/Min):

Allylmethyläther 10,4; Cyclopropylmethyläther 11,5; 1,1-Dimethoxypropan 33,3; 1,2-Dimethoxypropan 45,0; 1,3-Dimethoxypropan 63,2 (min)

Standard: Diäthyläther 7,4 , Dimethoxyäthan 38,7

4 m TGL, 20° C, 74 ml H_2/Min: Allen 10,0 (Min)
Standard Butadien 17,1

c.) Zersetzung von Tetramethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff (Kap. 3.3.2.):

Gerät: Fraktometer F-7 (WLD)
Säule: gepackte Säule 0,6 m belegt mit Siliconöl
Retentionszeiten (60°C, 95 ml H_2/Min): α-Methyl-allyl-methyläther 14,0; Butenylmethyläther 21,5; trans-Crotylmethyläther 29,6; Cyclobutylmethyläther 32,0; Cyclopropyl-carbinylmethyläther 34,6 (Min)

6 m O, 110° C: 1,3-Dimethoxybutan 20,1; 1,4-Dimethoxybutan 29,4 (Min)

Standard: Diisopropyläther 16,0 , Dioxan 13,9 (110°C)

d.) Zersetzung von Pentamethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff (Kap. 3.3.3.):

Gerät: Fraktometer F-7 (WLD)
Säule: gepackte Säule, 6 m O, Siliconöl
Retentionszeiten: (100°C, 100 ml H_2/Min): Cyclopenten 5,4 Pentenylmethyläther 13,5; Cyclopentylmethyläther 20,7; 1,4-Dimethoxypentan 53,7; 1,5-Dimethoxypentan 76,0 (Min)

Quantitative Auswertung mit Temperaturprogramm:

Standard: Cyclohexylmethyläther 41,4
1,4-Dimethoxybutan --,REt.-Zeit, da Temp.Prog.

e.) Zersetzung von Cyclopentan-cis-1,3-di-(methylen-N-nitrosoharnstoff) (Kap. 3.3.4.):

Gerät: Fraktometer F-61 HF (FID)
Säulen: 100 m Kapillarsäule nach Golay, belegt mit Polypropylenglykol, 7 G 3 Perkin Elmer
50 m Kapillarsäule nach Golay, belegt mit Squalan, 1 G2 Perkin Elmer
50 m Kapillarsäule nach Golay, belegt mit Polypropylenglykol, 1 G3 Perkin Elmer

Retentionszeiten (7G3, 50°C, Strömungsverteilung 1:120, Nebenfluß 400 ml N_2):
1,3-Dimethylencyclopentan 22,2; Methylencyclohexen-3 25,7; 1-Methyl-cyclohexadien-1,3 26,8; Δ^3-Norcaren 31,4; Δ^2-Norcaren 33,1 (Min); unbekanntes Olefin 24,7; Standard: Norbornen 20,2

Retentionszeiten (7G3, 60° C): exo-Norbornylmethyläther 54,8; 3-Cyclohexenylcarbinylmethyläther 70,4; Cyclopentan-cis-1,3-di-(carbinylmethyläther)wurde ebenso wie die beiden vorherigen Äther durch Zumischung identifiziert. Da im letzten Fall das Gerät aufgeheizt wurde, kann eine Retentionszeit nicht angegeben werden.

endo-Norbornyläthyläther 100,4; exo-Norbornyläthyläther 102,0

Standard: 2,2-Dimethylcyclohexanon 98,4 (60° C)

f.) Zersetzung von Hexamethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff (Kap. 3.3.5.):

Gerät: Fraktometer F-7 (WLD)
Säule: gepackte Säule, 6 m O, belegt mit Siliconöl
Retentionszeiten (120° C, 100 ml H_2):

Cyclohexen 9,4; 5-Methoxy-hexen-1 14,7; (6-Methoxy-hexen-1 19,8; 6-Methoxy-hexen-2 21,5; Hexadien-1,5 4,8; Cyclohexylmethyläther 24,8;

(150° C, 100 ml H_2):
1,5 Dimethoxyhexan 30,3; 1,6-Dimethoxyhexan 37,9 (Min)

Standard: 1,5-Dimethoxypentan 22,2 (150°C)
Cyclobutylmethyläther 10,2 (120°C)

g.) Präparative Gaschromatographie:

Gerät: Aerograph A 90/P3 der Firma WILKENS
Säule: gepackte Säule, 20 % Polyäthylenglykol K-20 000 auf Chromosorb P

h.) Kernresonanzspektren, Infrarotspektren

Die NMR-Spektren wurden mit einem VARIAN-A-60 vermessen. Als innerer Standard fand Tetramethylsilan (TMS) Verwendung.
Die Infrarotspektren wurden mit einem INFRACORD der Firma PERKIN ELMER aufgenommen.

i.) Schmelzpunkte, Siedepunkte

Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

4.2.1. Darstellung von α- Pinenoxid

Die Epoxidierung von α- Pinen mit Peressigsäure [34] ergab sehr schlecht Ausbeuten. Daher wurde Monoperphthalsäure verwendet, die etwas bessere Ausbeuten ergab.

Zu einer Lösung von 1 Mol Persäure in 600 ml Äther (Darst. nach[35] wurden unter Rühren und Kühlung im Eis-Kochsalz-Bad 150 g α- Pinen (1,1 Mol) getropft. Es wurde weitere 2 h gerührt und dann von der ausgeschiedenen Phthalsäure abfiltriert. Die Lösung wurde dann vier Tage sich selbst überlassen. Danach wurde die Lösung mit viel Bicarbonat und EisenII-sulfatlösung gewaschen, bis kein Peroxid mehr nachweisbar war. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther über eine Vigreux-Kolonne abgezogen und der Rückstand im Vakuum unter Stickstoff fraktioniert. Die Fraktion zwischen 70 und 80° (14 mm) wurde aufgefangen und bestand nach gaschromatographischer Analyse aus einem Gemisch von α- Pinenoxid und Camp h olenaldehyd (5:1).

Ausbeute: 27 g = 0.18 Mol (16 %)

Dieses Gemisch wurde direkt wie unter 2. umgelagert und ergab nach Fraktionieren 18 g Campholendehyd = 0.12 Mol (10 % bezogen auf α- Pinen).

Der so erhaltene Campholenaldehyd wurde zur Darstellung des Oxims (22) verwendet.

Der übrige Campholenaldehyd wurde aus einem begrenzten Vorrat α- Pinenoxid (EGA-Chemie KG) hergestellt.

4.2.2. Darstellung von Campholenaldehyd [36]

Die Apparatur bestand aus einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer, die im Trockenschrank bei 100° getrocknet worden waren. 150 ml sorgfältig getrocknetes Benzol und 54.3 g Pinenoxid (0.36 Mol) wurden in den Kolben gegeben und der Rückflußkühler mit einem $CaCl_2$-Rohr verschlossen.

Zu der auf etwa 65° erwärmten Mischung wurden unter heftigem Rühren etwa 500 mg geschmolzenes Zinkbromid gegeben, das in einem kleinen Kölbchen über offener Flamme bis zum Sieden erhitzt worden war. Die Reaktion setzte sofort unter Temperaturerhöhung bis zum Sieden ein, während sich die Lösung gleichzeitig gelblich verfärbte. Nach einigen Minuten klang die Reaktion ab und es wurde noch 1 1/2 Stunden mit dem Heizpilz unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit je 100 ml Wasser gewaschen, bis kein Halogen mehr nachweisbar war und über Natriumsulfat getrocknet. Das Benzol wurde weitgehend abdestilliert und der Rückstand über eine 15 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert.

Ausbeute: 43 g = 80 %; Kp (14) 87°; n_D^{20} 1.4640

Semicarbazon: Fp 140-142°

4.2.3. Darstellung von 2.2.3-Trimethyl-3-cyclopenten-1-äthanol[36]

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 2 g $LiAlH_4$ (0.05 Mol) in 100 ml abs. Äther vorgelegt. Unter Kühlen mit einer Eis-Kochsalz-Mischung wurde die Lösung von 20 g Campholenaldehyd (0.13 Mol) in 100 ml abs. Äther im Verlauf von einer Stunde zugetropft. Nach vierstündigem Rühren wurde vorsichtig mit Wasser hydrolysiert und vom Niederschlag abfiltriert, der mit Äther gewaschen wurde. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wurde der Äther über eine Kolonne abgezogen und der Rückstand fraktioniert.

Ausbeute: 18 g = 90 %; Kp (19) 114°; n_D^{20} 1.4720

4.2.4. Darstellung von 2.2.3-Trimethyl-3-cyclopenten-1-äthylacetat [36]

Zu einer Mischung von 10 g 2.2.3-Trimethyl-3-cyclopenten-1-äthanol (0.063 Mol) und 6.5 g Pyridin wurden 6.8 g Acetanhydrid (0.063 Mol) gegeben und die Mischung 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die kalte Lösung wurde dann in 100 ml Eiswasser gegossen und das ganze 3 mal mit je 30 ml

Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure gewaschen, mit Sodalösung entsäuert und über Na_2SO_4 getrocknet. Der Äther wurde abgezogen und der Rückstand fraktioniert.

Ausbeute: 9 g = 73 %; Kp (19) 116-117°; n_D^{20} 1.4565

4.2.5. Darstellung von 2.2.3-trimethyl-1-vinyl-cyclopenten-3[37]

Die unter [38] genauer beschriebene Pyrolyseapparatur wurde gründlich mit N_2 gespült und dann mit zwei Brennern auf etwa 480° erhitzt. Bei einem sehr langsamen Stickstoffstrom wurden 8 g (0.04 Mol) des 2.2.3-Trimethyl-3-cyclopenten-1-äthylacetats zugetropft (innerhalb von etwa einer Stunde). Das Reaktionsprodukt wurde in Pentan aufgenommen und zur Entfernung der Essigsäure zweimal mit Sodalösung und anschließend zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Abziehen des Pentans wurde über eine 10 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Das Produkt war gelblich.

Ausbeute: 3.6 g = 65 %; Kp (19) 45-46° n_D20 1.4607

4.2.6. Darstellung von Camphenilon[47]

Durch eine Lösung von 40 g Camphen (0.28 Mol) in 360 ml Methanol wurde bei -50° zwei Stunden lang Ozon geleitet. Die Leistung des Ozonisators betrug etwa 6 g Ozon/h. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend vorsichtig unter Schütteln zu einer Lösung von 160 g Natriumjodid in einer Mischung aus 300 ml Methanol und 100 ml Eisessig gegeben, die mit Methanol/Trockeneis gekühlt wurde. Nachdem der größte Teil des Methanols vorsichtig über eine 30 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert worden war, wurde mit 500 ml Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde mit Wasser, Bicarbonat und nochmals mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand über eine 20 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert.

Ausbeute: 17 g = 42 %; Kp (12) 72°

.2.7. Darstellung von Methylcamphenilol [48]

In einem 1 l Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler mit Trockenrohr wurde zu 7.2 g Magnesium (0.6 Mol) eine Lösung von 65.2 Methylbromid (0.37 Mol) in 130 ml abs. Äther getropft. Nach der Reaktion wurden unter Kühlung im Eisbad 16.5 g Camphenilon (o.12 Mol) in 30 ml abs. Äther zugetropft und anschließend noch 16 h bei Zimmertemperatur gerührt. Nachdem die Mischung noch eine Stunde unter Rückfluß erhitzt worden war, wurde sie unter zusätzlicher Kühlung mit 50 ml Eiswasser hydrolysiert. Nach Lösen des Niederschlages mit verdünnter Salzsäure wurde die Ätherschicht abgetrennt und die wässrige Phase noch viermal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen wurden mit ges. $NaHSO_3$-Lösung, ges.$NaHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde über eine 30 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert und der Rückstand im Vakuum sublimiert.

Ausbeute: 13.4 g = 72 %
Fp 106° C (geschlossenes Rohr)

.2.8. Darstellung von 2.2.3-Trimethyl-3-cyclopenten-1-äthylmethyläther (analog)

Eine Lösung von 1.5 g 2.2.3-Trimethyl-3-cyclopenten-1-äthylalkohol (0.01 Mol) wurde in 5 ml abs. Benzol gelöst, mit 400 mg Natriumamid (0.01 Mol) versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluß 5 h unter Rückfluß gekocht. Dann wurde am Rotavapor zur Trockene eingedampft, der zurückbleibende bräunliche Kristallbrei mit 5 g Methyljodid (0.035 Mol) versetzt und 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch in wenig Pentan aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der entstandene Äther wurde am Präparativen Gaschromatographen abgetrennt.

n_D^{19} 1.4515

CH-Analyse: $C_{11}H_{20}O$ M: 168.28

Berechnet:	Gefunden:
C 78.51 %	C 78.13 %
H 11.98 %	H 11.95 %

IR-Banden: 3050, 2950, 2880, 1650, 1460, 1450, 1380, 1360, 1280, 1200, 1130, 1020, 960, 797 (cm^{-1})

NMR-Spektrum:

9.23 (3H,s), 9.03 (3H,s), 8.4 (10H,m), 6.78 (3H,s), 4.8 (1H,s)

4.2.9. Darstellung von Methylcamphenilyläther

Darstellung wie unter 4.2.8. aus Methylcamphenilol. Das Produkt wurde jedoch nicht isoliert, sondern die Pentanlösung direkt als Vergleichsmischung benutzt. Neben unveränderten Methylcamphenilol (20 %) zeigte das Gaschromatogramm einen Peak bei t=81.5 min für T=65° (Camphenhydratmethyläther t=83.0 min) (Siehe auch unter Gaschromatographie).

.2.10. Darstellung von Camphenhydratacetat

Ansatz von 1.5 g (10 mMol) Camphenhydrat wie unter 4.2.4. Das Gaschromatogramm wies als Hauptprodukte unverändertes Camphenhydrat und Camphen auf. Daneben in etwa gleichen Mengen Camphenhydratacetat und iso-Bornylacetat und sehr wenig Bornylacetat.

.2.11. Darstellung von Methylcamphenilacetat

1.5 g Methylcamphenilol (10 mMol) wurden in 5 ml Pyridin gelöst und mit 2 g Acetanhydrid versetzt. Weiter wie unter 4.2.4.

Das Gaschromatogramm wies neben unverändertem Methylcamphenilol einen etwas kleineren Peak für das Acetat auf.

4.3.1. Darstellung von 2.2.3-Trimethyl-3-cyclopenten-1-äthyl-p-Toluolsulfonat (analog [49])

3 g des Alkohols (0.021 Mol) wurden in 30 ml trockenem redestilliertem Pyridin gelöst und die Mischung auf -5° abgekühlt. Dann wurden unter Rühren 4.5 g p-Toluolsulfochlorid (0.025 Mol) hinzugegeben und weitere zwei Stunden bei 0° gerührt. Anschließend wurden, ebenfalls unter Rühren, 10 ml Wasser so langsam zugetropft, daß die Temperatur nicht über +5° stieg. Nach Zugabe von weiteren 30 ml Wasser wurde die wässr. Lösung 3 mal mit je 30 ml Chloroform extrahiert und die Chloroformlösung mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure, Wasser und Sodalösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde am Rotavapor abgezogen und der ölige Rückstand durch Reiben unter Petroläther bei -10° zur Kristallisation gebracht. Anschließend wurde aus n-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 4 g = 62 %; Fp 56-57°

Ch-Analyse: $C_{17}H_{24}O_3S$ M: 308.55

Berechnet:	Gefunden:
C 66.18 %	66.08 %
H 7.87 %	7.48 %

IR-Banden: 2900, 2830, 1640, 1600, 1450, 1330, 1280, 1180, 1170, 1090, 1020, 1000, 990, 955, 925 910, 870, 815, 805 , 770 (cm^{-1})

4.3.2. Solvolyse des Tosylats in Eisessig

500 mg des Tosylats (1.66 mMol) wurden in 10 ml Eisessig p.a. gelöst und für 20 h bei 65° gerührt. Dann wurde mit 30 ml Wasser verdünnt und mit je 3 ml Pentan zweimal extrahiert. Die Pentanlösung wurde mit Wasser, 2n Soda, Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet.

.3. Solvolyse des Tosylats in Eisessig/Natriumacetat[26]

300 mg des Tosylats wurden mit 250 mg Natriumacetat in 10 ml Eisessig für 7 Stunden bei 100° gerührt. Aufarbeitung wie unter 4.3.2.

.4. Solvolyse des Tosylats in Eisessig/Harnstoff (analog [50])

500 mg des Tosylats (1.66 mMol) wurden mit 250 mg Harnstoff (4.1 mMol) in 10 ml Eisessig für 20 Stunden bei 65° gerührt. Aufarbeitung wie unter 4.3.2.

.5. Solvolyse des Tosylats in Aceton/H_2O/$CaCO_3$ (analog [51])

500 mg des Tosylats wurden in 30 ml 80%igem wässr. Aceton gelöst und mit 1 g Calciumcarbonat versetzt. Dann wurde für 7 h unter Rühren am Rückfluß gekocht, abfiltriert, mit 30 ml Wasser verdünnt und 2 mal mit 3 ml Pentan ausgeschüttelt.

.6. Solvolyse in Methanol/Methylat

Zu einer Lösung von 200 mg Natrium (9 mMol) in 10 ml abs. Methanol wurden 300 mg Tosylat (1 mMol) gegeben und die Mischung für 5 h bei 40-50° gerührt. Dann wurde mit 20 ml Wasser verdünnt und 2 mal mit je 2 ml Pentan ausgeschüttelt.
Die Pentanlösung wurde mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet.

.1. Darstellung von p-Bromsulfonylhydrazin

30 g Hydrazinhydrat (0.54 Mol, 92 %ig) wurden unter Rühren und Eiskühlung zu einer Lösung von 60 g p-Brombenzolsulfochlorid (0.24 Mol) in 250 ml Benzol getropft. Nachdem alles zugetropft war, wurde noch 1 h lang weiter gerührt und anschließend abgesaugt. Das Kristallisat wurde mit Wasser gewaschen und aus Methanol/Wasser (1:1) umkristallisiert. Es wurde über viel P_2O_5 im Exsikkator getrocknet.
Fp 114-116°

4.4.2. Darstellung des Campholenaldehyd-p-Bromsulfonyl-hydrazons (analog [52])

6 g p-Bromsulfonylhydrazin (0.02 Mol) wurden bei 40° C in 30 ml abs. Methanol gelöst und mit 0.5 ml Pyridin versetzt. Nach Zugabe von 3 g Campholenaldehyd (0.02 Mol) wurde die Lösung sofort in den Kühlschrank gestellt und sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden wurde der entstandene Kristallbrei abgesaugt und mit viel kaltem Petroläther frei von Pyridin gewaschen. Umkristallisiert wurde aus Methanol. Das Produkt war rein weiß.

Ausbeute: 5 g = 65 %; Fp: Zersetzung bei 105°

IR-Banden: 3200, 2900, 1640, 1565, 1450, 1370, 1350, 1320, 1270, 1180, 1150, 1100, 1080, 1060, 1050, 1020, 920, 825, 800, 745 (cm^{-1})

CH-Analyse: $C_{16}H_{21}O_2SN_2Br$ M: 385.34

Berechnet	Gefunden:
C 49.98 %	49.90 %
H 5.49 %	5.17 %
N 7.27 %	8.00 %
Br. 20.73 %	20.60 %

4.4.3. Belichtung des Brosylhydrazons in Methanol/Methylat

Eine Lösung von 380 mg des Brosylhydrazons (1 mMol) in 10 ml Methanol, dem 200 mg Natrium (9 mMol) zugesetzt war, wurde in einem Quarzgefäß so lange belichtet, bis sich kein Stickstoff mehr entwickelte (ca. 4 h). Es wurde mit 20 ml Wasser verdünnt und 2 mal mit je 2 ml Pentan ausgeschüttelt.

4.5.1. Darstellung des Oxims von Campholenaldehyd (analog [53])

Zu einer Lösung von 7.5 g Hydroxylaminhydrochlorid (0.11 Mol) und 5 g Natriumacetat in 40 ml Wasser wurden 17 g Campholenaldehyd gegeben und die Mischung 5 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend wurde ausge-

äthert, mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der Äther wurde dann abgezogen und der ölige Rückstand im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 12 g = 65 %; Kp (3) 96°; n_D^{19} 1.4904

4.5.2. Darstellung von 2.2.3-Trimethyl-3-cyclopenten-1-äthylamin (analog[54])

10 g des Campholenaldehydoxims (0.06 Mol) wurden in 50 ml abs. Äther gelöst und zu einer Aufschlämmung von 3.8 g $LiAlH_4$ (0.1 Mol) in 50 ml Äther getropft. Dabei wurde kräftig gerührt. Anschließend wurde noch 3 h unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen mit 1 n NaOH im Eisbad hydrolysiert. Der Niederschlag wurde über Nacht im Soxhlet extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen wurden abgezogen und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

Ausbeute: 6 g = 66 %; Kp (3) 56°; n_D^{19} 1.4734

IR-Banden: 3500, 3400, 3200, 3000, 1670, 1520, 1490, 1420, 1400, 1340, 1250, 1130, 1090, 1020, 790 (cm^{-1})

Eine Probe des Amins wurde in Äther gelöst und in der Kälte wurde HCL aus der Bombe eingeleitet. Der Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet.

Fp des Hydrochlorids: 214° (Zers.)

4.5.3. Desaminierung von 2.2.3-Trimethyl-3-cyclopenten-1-äthylamin(analog[12,55])

500 mg (3.3 mMol) des Amins wurden in 10 ml Wasser suspendiert und dann unter Rühren vorsichtig so viel 60%iger $HClO_4$ zugetropft, bis die Mischung pH 5-6 zeigte. Dann wurden 0.5 g Natriumnitrit hinzugegeben und der pH-Wert nochmals überprüft. Unter Erwärmung auf 40° wurde für 5 h gerührt. Anschließend wurde mit Pentan ausgeschüttelt, mit 2n Natriumcarbonat und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

4.5.4. Darstellung des 2.2.3-Trimethyl-3-cyclopenten-1-äthyl-harnstoffs (analog [56])

5 g 2.2.3-Trimethyl-3-cyclopenten-1-äthylamin (0.033 Mol) wurden in 15 ml 2 n HCl gelöst und die Lösung mit 30 ml Wasser verdünnt. Nachdem eine Lösung von 7 g KOCN in 30 ml Wasser unter Rühren hinzugegeben worden war, wurde das Gemisch mit 2 n NaCH auf pH=8 gebracht. Dabei trat eine Eintrübung auf. Anschließend wurde noch für 10 min auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen schwamm ein gelbliches Öl auf der Oberfläche. Es wurde dreimal mit je 50 ml Essigester extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotavapor eingeengt. Das zurückbleibende Öl ließ sich nur schwer durch Reiben und Abkühlen zur Kristallisation bringen. Es wurde anschließend in Essigester gelöst, dem bis zur beginnenden Eintrübung n-Pentan zugesetzt wurde. Über Nacht fiel beim Stehen im Kühlfach ein weißes, schmieriges Kristallisat aus.

Ausbeute: 2.9 g = 0.015 Mol = 44.8 %
Fp 70° C
IR-Banden: 3400, 3300, 3150, 2900, 2850, 1650, 1600, 1560, 1450, 1370, 1350, 1180, 1150, 1010, 795 (cm^{-1})

CHN Analyse: $C_{11}H_{20}N_2O$ M 196.29

Berechnet:	Gefunden:
C 67.30 %	67.17 %
H 10.27 %	9.67 %
N 14.27 %	13.97 %

4.5.5. Darstellung des Nitrosoharnstoffs (analog [34])

1.3 g 2.2.3-Trimethyl-3-cyclopenten-1-äthylharnstoff (6 mMol) wurden mit 1 g geglühtem Natriumacetat in 50 ml abs. Äther suspendiert. Unter Rühren und Eiskühlung wurden dann zu dieser Mischung 920 mg N_2O_4 (10 mMol) in 10 ml abs. Äther langsam zugetropft.

Anschließend wurde noch zwei Stunden bei Zimmertemperatur gerührt, vom überschüssigen Natriumacetat abfiltriert und mit Äther nachgewaschen. Die Lösung wurde dreimal mit 10 ml kalter 2n Sodalösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers bei Zimmertemperatur schied sich ein grünliches Öl ab, das über Nacht im Kühlschrank teilweise erstarrte. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit wenig kaltem Äther gewaschen und im Vakuum bei Z.T. getrocknet. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Behandlung für die Zersetzung verwendet.

Ausbeute: 600 mg = 44.3 %

Eine kleine Menge wurde zur genaueren Charakterisierung aus wenig Äther umkristallisiert (grünlich-gelbe schmierige Kristalle)

Fp: 59-60° C

IR-Banden: 3600, 3400, 3200, 2900, 2250, 1690, 1560, 1540, 1450, 1420, 1380, 1360, 1330, 1150, 1055, 1000, 960, 910, 890, 855, 813, 790, 760 (cm^{-1})

CHN-Analyse: $C_{11}H_{19}N_3O_2$ M: 225.29

Berechnet:	Gefunden:
C 58.64 %	57.82 %
H 8.50 %	7.80 %
N 18.65 %	17.98 %

4.5.6. Zersetzung des 2.2.3-Trimethyl-3-cyclopenten-1-äthylnitrosoharnstoff

250 mg Nitrosoharnstoff (1.1 mMol) wurden in 5 ml Methanol p.a. gelöst und unter Rühren zu einer Lösung von 46 mg Natrium (2 mMol) in 10 ml Methanol getropft. (Die Lösung färbte sich gelb). Nachdem alles zugetropft war, wurde noch über Nacht bei Zimmertemperatur weitergerührt. Dann

wurde mit 20 ml Wasser verdünnt und mit 2 ml n-Pentan zweimal ausgeschüttelt.

4.6.1. Darstellung von Trimethylendiharnstoff [39]

Die Lösung von 74 g 1,3 Diaminopropan (1.0 Mol) in 500 ml 4 n HCL wurde mit 330 g Kaliumcyanat (4.0 Mol) versetzt und mit 2 n-NaOH auf pH=-8 gebracht. Dann wurde für 20 Min auf dem Wasserbad erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch im Eisbad abgekühlt, wobei ein Teil des Reaktionsproduktes ausfiel. Nach dem Absaugen wurde die Lösung am Rotavapor eingeengt und erneut abgekühlt. Hierbei fiel ein weiterer Teil an Reaktionsprodukt aus.

Das vereinigte Kristallisat wurde aus heißem Wasser umkristallisiert und im Vakuum bei 50° C getrocknet.

Ausbeute: 122 g = 82,5 %

Fp: 186° C Lit. [39] Fp: 182° C

4.6.2. Darstellung von Trimethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff [39]

65,1 g Trimethylendiharnstoff (0.41 Mol) wurden in 400 ml 15 %iger Schwefelsäure gelöst. Zu der im Eis-Kochsalz-Bad auf etwa -10° C gekühlten Lösung wurde dann unter heftigem Rühren die Lösung von 55 g Natriumnitrit (0.8 Mol) in 100 ml Wasser getropft. Die Zugabe erfolgte so, daß die Temperatur nicht über -5° C anstieg. Der schaumige Niederschlag wurde auf einer großen Fritte abgesaugt und mit viel kaltem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde das Produkt aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 26 g = 0.12 Mol = 30 %

Fp.: 108 - 110 ° C (Zersetzung)

Lit. Fp. 123° C (Zersetzung)

4.6.3. Zersetzung von Trimethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff

Die Zersetzung der Nitrosoharnstoffe erfolgte in Methylatlösungen zunehmender Konzentrationen, die durch Zugabe von Natriumbicarbonat, Natriumcarbonat bzw. Natri-

um zu 10 ml Methanol p.s. erzeugt wurden. Während bei den Carbonaten infolge des Löslichkeitsproduktes definierte Konzentrationen vorliegen, handelt es sich bei den Natriummethylatlösungen um einen Konzentrationsbereich, da pro mMol Nitrosoharnstoff zwei mMol Methylat verbraucht werden. Unter der angegebenen Konzentration wird daher immer die Endkonzentration an Methylat verstanden. Es wurde folgende Konzentrationsreihe untersucht: Natriumbicarbonat/Methanol, Natriumcarbonat/ Methanol, 0,2 n Methylat, 0,5 n Methylat, 1,0 n Methylat.

Für die Reaktion wurden 10 ml der Methylatlösung, bzw. die Aufschlämmung von 1 g Carbonat oder Bicarbonat in 10 ml Methanol, in einem Kölbchen mit Magnetrührer vorgelegt. Mit Hilfe einer nach außen hin abgeschlossenen Dosiervorrichtung konnte die abgewogene Menge Nitrosoharnstoff (1 mMol) allmählich zugegeben werden. Die sich entwickelnde Gasmenge wurde in einer angeschlossenen Gasbürette aufgefangen und abgemessen. Ein Wasserbad hielt die Reaktionstemperatur bei etwa 20° C. Nach Entfärbung des Reaktionsgemisches und Beendigung der Gasentwicklung wurde noch einige Minuten lang weiter gerührt. Dann wurde mit einer Mikrodosierspritze der Standard (Diäthyläther und Dimethoxyäthan) zugegeben.

Ein Teil der Methanollösung wurde zur Bestimmung der Diäther direkt im Gaschromatographen ausgewertet, nachdem durch Aufsetzen eines mit Kohlendioxyd gefüllten Ballons das überschüssige Methylat ausgefällt worden war. Die übrige Lösung wurde nach Verdünnen mit 10 ml Wasser mit 1,5 ml n-Pentan ausgeschüttelt und diente zur Bestimmung der Monoäther, die im Chromatogramm der direkten Probe durch Methanol überdeckt wurden. In einer gesonderten Zersetzungsreihe wurde das Allen bestimmt, indem das in der Apparatur befindliche Gasgemisch mit Stickstoff in die Gasbürette gespült wurde.

Nach Zusatz von Butadien als Standard wurde das Gemisch im Gaschromatographen analysiert.

Bedingungen der Gaschromatographie siehe unter 4.1.6.
Ergebnisse der Zersetzung sind in Tab. 6 aufgeführt.

Darstellung der Vergleichssubstanzen

4.6.4. Cyclopropylmethyläther und Allylmethyläther

Diese beiden Äther wurden nicht rein dargestellt, sondern durch Vergleich mit den Produkten der bekannten Zersetzung von Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff identifiziert [11].

4.6.5. Darstellung von 1,3-Dimethoxypropan

Zu der Suspension von 19,5 g Natriumamid (0.5 Mol) in 20 ml absolutem Benzol wurde unter Rühren 19 g Trimethylenglykol getropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Gemisch noch 5 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde am Vakuum bis zur Trockene eingedampft, um mit dem Benzol noch vorhandenes Ammoniak zu entfernen. Das wieder mit 20 ml absolutem Benzol aufgenommene Natriumsalz wurde unter Rühren tropfenweise mit 7,1 g Methyljodid (0.5 Mol) versetzt und weitere 5 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit 100 ml Wasser versetzt, mit 50 ml Äther ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert.

Ausbeute: 18 g = 0.17 Mol = 70 %
Kp.: 105° C Lit.[64] Kp.: 106 C

4.6.6. Darstellung von Allen

Eine Lösung von 100 g Chrom-III-sulfat (0.21 Mol) in 300 ml Wasser wurde mit 25 g Zinkstaub versetzt und eine Stunde lang unter Stickstoff gerührt. Nachdem sich der überschüssige Zinkstaub über Nacht abgesetzt hatte, wurde die blaue Chrom-II-sulfatlösung mit Stick-

stoff in einen Vorratsbehälter gedrückt.

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter und Verbindung zu einer Gasbürette wurde die Lösung von 2,5 g 2-Chlor-3-brom-propen (0.0163 Mol) in 100 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Nachdem die Apparatur mit Stickstoff gespült worden war, wurden 50 ml der Chrom-II-sulfatlösung (o.o35 Mol) unter Rühren zugetropft. Von dem sich entwickelnden Gasvolumen (ca. 90 ml) wurden die ersten 50 ml verworfen. Der Rest wurde aufgefangen und mit Hilfe des Infrarotspektrums als Allen identifiziert.

4.7.1. Darstellung von Tetramethylen-diharnstoff [39]

17,6 g 1,4-Diaminobutan (0.2 Mol) und 66 g Kaliumcyanat wurden wie unter 4.6.1. umgesetzt.

Ausbeute: 30 g = 0.17 Mol = 86 %
Fp.: 226-227° C Lit.[39] Fp.: 227° C

4.7.2. Darstellung von Tetramethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff[39]

17,4 g Tetramethylendiharnstoff (0.1 Mol) wurden mit 13,8 g Natriumnitrit (0.2 Mol) wie unter 4.6.2. umgesetzt.

Ausbeute: 7,9 g = 0.034 Mol = 34 %
Fp.: 147° C Lit.[39] Fp.: 145 ° C

4.7.3. Zersetzung von Tetramethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff

Die Zersetzung wurde wie unter 4.6.3. durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurden Diisopropyläther und Dioxan als Standard zugegeben. Die Ergebnisse sind in Tab. 7 aufgeführt.

Darstellung der Vergleichssubstanzen

4.7.4. Darstellung von 1,4-Dimethoxybutan

Aus 18,2 g Butandiol-1,4 (0.2 Mol) und 15,6 g Natriumamid (0.4 Mol) und 57 g Methyljodid (0.4 Mol) wie unter 4.6.5.

Ausbeute: 18,5 g = 0, 15 Mol = 78 %

Kp.: 132° C Lit.[65] Kp.: 132-133° C

$n^{21}D$: 1.3993 Lit.[65] $n^{15}D$: 1.4031

4.7.5. Darstellung von 1,3-Dimethoxybutan

Ansatz wie unter 4.7.4. mit Butandiol-1,3

Ausbeute: 15,5 g = 0,13 Mol = 65 %

Kp.: 122° C

$n^{20}D$: 1.3930

4.8.1. Darstellung von Pentamethylendiharnstoff

Aus 20,4 g 1,5-Diaminopentan und 64 g Kaliumcyanat (0.8 Mol) wie unter 4.6.1.

Ausbeute: 30 g = 0,16 Mol = 80 %

Fp.: 208° C

4.8.2. Darstellung von Pentamethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff

Aus 30 g Pentamethylendiharnstoff (0.16 Mol) wie unter 4.6.2.

Ausbeute: 15,4 g = 0.064 Mol = 40 %

Fp.: 137° C (Zersetzung) Lit.[39] Fp.: 145°

4.8.3. Zersetzung von Pentamethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff

Die Zersetzung wurde wie unter 4.6.3. durchgeführt. Als Standard wurden Cyclohexylmethyläther und 1,4-Dimethoxy-

butan zugesetzt.

Darstellung der Vergleichssubstanzen

.8.4. Darstellung von 1,5-Dimethoxypentan

20,5 Pentandiol (0.2 Mol) wurden mit 15,6 g Natriumamid (0.4 Mol) und 57 g Methyljodid (o.4 Mol) wie unter 4.6.5. umgesetzt.

Ausbeute: 19,2 g = 0,15 Mol = 73 %

Kp: 55°C/12 mm Lit.(65) Kp: 156° C

n^{20}_D: 1.4083 Lit.(65) n^{15}_D: 1.4094

.8.5. Darstellung von 5-Methoxy-penten-1

Aus 8,6 g Penten 1-ol-5 (o.1 Mol) und 3,9 g Natriumamid (o.1 Mol) sowie 14,2 g Methyljodid (0.1 Mol) wie unter 4.6.5.

Ausbeute: 6,8 g = 0,068 Mol = 68 %

Kp.: 95° C Lit.(65) Kp.: 96-98° C

n^{20}_D: 1.4040 n^{17}_D : 1.4032

.8.6. Darstellung von Pentadien-1,4 (analog (59))

Aus 1,5-Dibrompentan mit Dicyclohexyläthylamin
Kp.: 26° C

.9.1. Darstellung von Hexamethylendiharnstoff (39)

Aus 58 g 1,6-Diaminohexan (0.5 Mol) und 162 g Kaliumcyanat (2.0 Mol) wie unter 4.6.1.

Ausbeute: 80 g = 0.39 Mol = 78 %

Fp.: 200° C Lit.(33) Fp.: 200-202°C

4.9.2. Darstellung von Hexamethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff [39]

Aus 20,2 g Hexamethylendiharnstoff (0.1 Mol) und 13,8 g Natriumnitrit (0.2 Mol) wie unter 4.6.2.

Ausbeute: 9,6 g = 0.037 Mol = 37 %

Fp.: 145° C Lit.[39] Fp.: 130° C

Da der Schmelzpunkt erheblich von dem Literaturwert abwich, wurde das IR-Spektrum aufgenommen und eine CHN-Analyse durchgeführt.

Analyse: $C_8H_{16}N_6O_4$ (260,26)

Ber. C 36.92 H 6.20 N 32.29
Gef. C 36.66 H 6.35 N 32.48

IR-Banden: 3400, 3300, 3200, 2900, 2870, 1750, 1710, 1650, 1600, 1450, 1370, 1300, 1170, 1040, 950, 840, 805, 770, 730, 690 (cm^{-1})

4.9.3. Zersetzung von Hexamethylen-bis-N-nitroso-diharnstoff

Die Zersetzung wurde wie unter 4.6.3. durchgeführt. Cyclobutylmethyläther und 1,5-Dimethoxypentan wurden als Standard zugesetzt.

Darstellung der Vergleichssubstanzen

4.9.4. Darstellung von 1,6-Dimethoxyhexan

Aus 11,8 g Hexandiol-1,6 (0.1 Mol), 13,8 g Natriumamid (0.2 Mol) und 28,4 Methyljodid (0.2 Mol) wie unter 4.6.5.

Ausbeute: 11 g = 0,076 Mol = 76 %

Kp: 74° C/ 14 mm Lit.[65] Kp.: 180°C/760 mm

n^{20}_D: 1.4109 n^{15}_D: 1.4163

4.9.5. Darstellung von 6-Methoxy-hexanol-1

Aus 23,6 g Hexandiol-1,6 (0.2 Mol), 7,8 g Natriumamid (0,2 Mol) und 28,4 g (0.2 Mol) Methyljodid

Ausbeute: 13,2 g = 0,116 Mol = 58 %

Kp.: 120° C/20 mm Lit.( ) Kp.: 123°C/31 mm

4.9.6. Darstellung von 6-Methoxy-hexen-1 (analog (67))

Aus 6,6 g 6-Methoxy-hexanol-1 (0.05 Mol) wurde durch Kochen mit der äquivalenten Menge Natriumamid in 20 ml Benzol das Natriumsalz hergestellt. Dann wurden 30 ml Äther zugegeben und 7,6 g Schwefelkohlenstoff (0.1 Mol) zugetropft. Die Mischung wurde mit 7,1 g Methyljodid (0.05 Mol) versetzt und 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde vom Natriumjodid abfiltriert, mit Äther nachgespült, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde am Rotavapor eingeengt und der als gelbes Öl zurückbleibende Xanthogensäureester mehrere Stunden auf dem Ölbad bei 180 - 200° C am Rückflußkühler erhitzt. Dann wurde mit fächelnder Flamme über eine Vigreux-Kolonne destilliert. (Abzug !). Das Destillat wurde in Pentan aufgenommen und mit Natronlauge geruchsfrei gewaschen. Dann wurde über Natriumsulfat getrocknet und eine Probe der Substanz am präparativen Gaschromatographen abgetrennt.

Kp.: 124° C Lit.(66) Kp.: 124° C

n^{20}_D: 1.4109 n^{20}_D: 1.4117

4.9.7. Darstellung von Hexadien-1,5 [58]

In einem 500 ml Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Intensivkühler und Trockenrohr versehen war, wurden 2,5 g Magnesiumspäne (0.1 Mol) vorgelegt. Unter Rühren wurde dann vorsichtig ein kleiner Teil der Lösung von 24,2 g Allylbromid (0.2 Mol) in 80 ml absolutem Äther zugetropft. Nachdem die Reaktion angesprungen war, wurde dann der Rest unter Kühlen im Eisbad so zugetropft, daß die Reaktion nicht zu heftig wurde. Es wurde noch 5 Stunden weiter gerührt. Dann wurde eine 5 %ige Lösung von Salzsäure zugetropft, bis sich die Lösung klärte. Die ätherische Lösung wurde abgetrennt, zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Der Äther wurde über eine 60 cm Vigreux-Kolonne weitgehend abdestilliert, bis die Temperatur 40° C erreichte. Dann wurde die Destillation an der Drehbandkolonne fortgeführt.

Ausbeute: 3,2 g = 0.047 Mol = 47 %

Kp.: 59° C — Lit. Kp.: 59°C

n^{20}_D: 1.4037 — Lit. n^{20}_D: 1.4040

4.9.8. Darstellung von 5-Methoxy-hexen-1

Aus 19,6 g Hexen-1-on-5 (0.2 Mol) wurde durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid das Hexen-1-ol-5 dargestellt (analog [59]).

Ausbeute: 15 g = 0,15 Mol = 77 %

Kp.: 48° C/14 mm — Lit.[68] Kp.: 140° C

n^{20}_D: 1.4291 — n^{20}_D : 1.4286

Aus dem Alkohol wurde wie unter 4.6.5. der Methyläther dargestellt. Die ätherische Lösung wurde direkt im Gaschromatographen verglichen. Retentionszeit sh. 4.1.f.

.9.9.1. Darstellung von ß-(Carbomethoxyäthyl)-acetessigester[59,60]

Zu einer Mischung von 260 g Acetessigester (2 Mol) und 20 ml einer Natriumäthylatlösung (1 g Natrium in 20 ml Alkohol) wurden unter Rühren 190 g Acrylsäuremethylester (1,1 Mol) getropft. Die Temperatur stieg nicht über 35° C. Nachdem das Reaktionsgemisch über Nacht gestanden hatte, wurde es mit etwa dem gleichen Volumen Äther versetzt, mit Eisessig neutralisiert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 363 g = 1,68 Mol = 83 %

Kp.: 120° C/1,5 mm Lit. Kp.: 109°C/0,2 mm

n^{18}_D: 1,4411 n^{25}_D: 1,4385

.9.9.2. Darstellung von 4-Acetyl-buttersäure [60]

363 g ß-(Carbomethoxyäthyl)-acetessigester wurden mit 900 ml 20%iger Salzsäure versetzt und fünf Stunden bis zum Ende der CO_2-Entwicklung unter Rückfluß gekocht. Danach wurde der größte Teil des Wassers am Rotavapor abgezogen und der Rest nach Zugabe von 500 ml Benzol durch azeotrope Destillation entfernt. Das Benzol wurde abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 184 g = 84 % = 1,4 Mol

Kp.: 123° C/1.o mm Lit.Kp.: 109°C/0,5 mm

n^{20}_D: 1.4451

.9.9.3. Darstellung von 4-Acetyl-buttersäureäthylester (analog[59])

Aus 43 g 4-Acetylbuttersäure (0.33 Mol) durch azeotrope Veresterung

Kp.: 82°C / 0,5 mm

Ausbeute: 44 g = 0,28 Mol = 85 %

n^{16}_D: 1.4281

.9.9.4. Darstellung von Hexandiol-1,5

In einem 500 ml Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler nebst Trockenrohr versehen war, wurde die Lösung von 11,4 g Lithiumaluminiumhydrid (0,3 Mol) in 200 ml absolutem Äther vorgelegt. Unter Rühren wurde dann vorsichtig die Lösung von 38 g 4-Acetyl-buttersäureäthylester (0.24 Mol) in 100 ml absolutem Äther zugetropft. Anschließend wurde noch 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Unter Kühlen im Eisbad wurde dann vorsichtig zuerst mit nassem Äther und danach mit Wasser hydrolysiert. Die Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis sich der Niederschlag auflöste. Nach Abtrennen der ätherischen Phase wurde die wässrige Phase über Nacht kontinuierlich mit Äther extrahiert. Die Ätherlösungen wurden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 21 g = 0,18 Mol = 74 %

Kp.: 141° C/17 mm Kp. Lit.[69]: 230° C

.9.9.5. Darstellung von 1,5-Dimethoxyhexan

Aus 5 g Hexandiol-1,5 (0.042 Mol) wurde wie unter 4.6.5. der Diäther dargestellt. Aus der gewaschenen und getrockneten benzolischen Lösung wurde am präparativen Gaschromatographen eine Probe abgetrennt und das Infrarotspektrum aufgenommen. Dann wurde die Retentionszeit vermessen. (Kap. 4.1.f.)

IR-Banden: 2900, 2860, 1470, 1370, 1120, 1035, 940, 840 (cm^{-1})

4.10.1. Darstellung von Norcamphersäure [61]

Ein 4l-Dreihalskolben wurde mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr (Anschützaufsatz) versehen. Dann wurden 1,5 l Wasser und die Lösung von 55 g Norbornen (0.58 Mol) in 100 ml Ligroin vorgelegt.

Indem ein mäßiger CO_2-Strom durch die Lösung geleitet wurde, wurde unter heftigem Rühren langsam eine gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat in warmem Wasser zugetropft. Es wurde darauf geachtet, daß die Temperatur nicht über 40-50° C anstieg. Sobald anhaltende Violettfärbung überschüssiges Kaliumpermanganat anzeigte, wurde die Zugabe abgebrochen und an Stelle des CO_2-Stromes SO_2 eingeleitet, bis sich die Lösung klärte und farblos wurde. Die wässrige Lösung wurde abgetrennt, mit konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und kontinuierlich mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde mit der Ligroin-Lösung vereinigt und am Rotavapor eingedampft bis zur Trockene. Das Produkt fiel rein an und wurde ohne Umkristallieren weiter verarbeitet.

Ausbeute: 65 g = 70 % = 0,41 Mol

Fp.: 117° C Lit. Fp.: 119-121° C

4.10.2. Darstellung von Norcamphersäurediäthylester [62]

Aus 65 g Norcamphersäure (0.41 Mol) und überschüssigem Äthanol durch azeotrope Veresterung mit Chloroform als Schlepper.

Ausbeute: 65 g = 0,3 Mol = 73 %

Kp.: 140° C/15 mm Lit. Kp.: 149° C/23 mm

n^{20}_D: 1.4465 Lit. n^{20}_D: 1.4481

4.10.3. Darstellung von Cyclopenten-cis-1,3-dicarbinol (analog [59])

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurde zu der Lösung von 13 g Lithiumaluminiumhydrid (0.3 Mol) in 200 ml absolutem Äther die Lösung von 60 g Norcamphersäurediäthylester

(0.28 Mol) in 50 ml absolutem Äther getropft. Dann wurde noch drei Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde mit nassem Äther und Wasser im Eisbad hydrolysiert und der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure aufgelöst. Die wässrige Schicht wurde abgetrennt und über Nacht kontinuierlich mit Äther extrahiert. Die ätherischen Lösungen wurden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 30 g = 0.23 Mol = 82 %

Kp.: 120° C/0,5 mm — Lit.Kp.: 118°C/0,5 mm[62]

n^{20}_D: 1.4845 — Lit. n^{20}_D: 1.4855

.10.4. Darstellung von Cyclopentan-cis-1,3-dicarbinyl-p-sulfonsäureester (analog [49])

In 160 g Pyridin (2 Mol) wurden 28 g Cyclopentan-cis-1,3-dicarbinol gelöst (0.22 Mol). Unter Kühlen im Eis-Kochsalzbad wurden dann 84 g p-Toluolsulfonsäurechlorid (0.44 Mol) in einzelnen Portionen so zugegeben, daß die Temperatur nicht über +10° C anstieg. Nachdem noch 3 Stunden weiter gerührt worden war, wurde in 500 ml Eiswasser gegossen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit viel Eiswasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 75 g = 0,19 Mol = 86 %

Fp.: 108 -109° C — Lit.[62] Fp.: 108-109°

.10.5. Darstellung von Cyclopentan-cis-1,3-dimethyldiazid

In einem 1l-Zweihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden 600 ml Aceton, 80 ml Wasser, 87,6 g Cyclopentan-cis-1,3-dicarbinyl-p-toluolsulfonsäureester (0.2 Mol) und 97 g aktiviertes ( ) Natriumazid (1.5 Mol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann drei Tage unter Rühren und Rückfluß erhitzt.

Nach dem Abkühlen im Kühlschrank wurde von auskristallisiertem überschüssigem Tosylat abgesaugt und mit Wasser versetzt, bis sich das Azid als ölige Schicht abschied. Das Azid wurde abgetrennt, in Äther aufgenommen und zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther abgedampft und der Rückstand im Hochvakuum destilliert.

Ausbeute: 24 g = 0.132 Mol = 66 %

Kp.: 63° C/0.01 mm

n^{20}_D: 1.4995

IR-Banden: 2590, 2850, 2080, 1440, 1350, 880 (cm^{-1})

NMR-Spektrum: 0,7-2,5 (8 H, m); 3,2 (4 H, d); (PPM)

4.10.6. Darstellung von Cyclopentan-cis-1,3-di-(methylenharnstoff)

Zu der Lösung von 14 g Lithiumaluminiumhydrid (0.35 Mol) in 150 ml absolutem Äther wurde unter Rühren langsam die Lösung von 15 g Cyclopentan-cis-1,3-dimethyldiazid (0.088 Mol) in 100 ml absolutem Äther getropft. Dann wurde noch 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde mit nassem Äther und dann mit der gerade eben notwendigen Menge Wasser versetzt. Die ätherische Lösung wurde abgegossen und der Rückstand mit je 50 ml Äther dreimal digeriert. Durch Einleiten von gasförmiger HCl wurde das Hydrochlorid des Amins ausgefällt, das sich als sehr hygroskopisch erwies und daher in 100 ml Wasser aufgenommen und direkt zum Harnstoff verarbeitet wurde. - Die wässrige Lösung wurde mit verdünnter Natronlauge auf pH - 8 eingestellt, mit 28 g Kaliumcyanat (0.35 Mol) versetzt und ca. 20 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Der über Nacht im Kühlschrank ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, aus Wasser umkristallisiert und getrocknet.

Ausbeute: 10 g = 0,047 Mol = 59 %

Fp.: 198 - 200° C

Analyse: ber.: C:50,45; H:8,47; N:26,15 %
gef.: C:50,11; H:8,45; N:25,38 %

IR-Banden: 3350, 3050, 1650, 1590, 1520, 1450, 1350, 1320, 1130, 775 (cm^{-1})

4.10.7. Darstellung von Cyclopentan-cis-1,3-di(methylen-N-nitrosoharnstoff (analog [39])

Die Lösung von 2,1 g des Diharnstoffs (0.01 Mol) in 25 ml 15 %iger Schwefelsäure wurde im Eis-Kochsalz-Bad auf ca. -10° C abgekühlt und unter heftigem Rühren tropfenweise mit der Lösung von 6,9 g Natriumnitrit in Wasser versetzt. Es wurde darauf geachtet, daß die Temperatur -5° C nicht überstieg. Nachdem alles

zugetropft war, wurde noch 5 Minuten lang gerührt und anschließend abgesaugt. Das Produkt wurde mit viel Eiswasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,1 g = 4,05 mMol = 40,5 %

Fp.: 123-124° C (Zersetzung)

Analyse: ber.: C:59.70; H:5.92; N:30.87 %
gef.: C:40.65; H:6.20; N:30.21 %

IR-Banden: 3400, 3300, 3200, 3130, 2950, 2860, 1700, 1600, 1490, 1450, 1410, 1360, 1330, 1290, 1175, 1020, 960, 880, 850, 770, 755, 690 (cm^{-1})

4.10.8. Zersetzung von Cyclopentan-cis-1,3-di-(methylen-N-nitrosoharnstoff

Die Zersetzung erfolgte wie unter 4.6.3. Da aber eine Vielzahl umgelagerter Produkte vorhanden war und keine auffällige Basenabhängigkeit beobachtet wurde, kam nur die Zersetzung in 0,2 n Methylat zur Auswertung. Um die Identifizierung des exo-Norbornylmethyläthers zu sichern, wurde auch eine Zersetzung in 0,2 n Äthylat vorgenommen. Die durch Ringerweiterung zum Sechsring entstandenen Kohlenwasserstoffe wurden anhand der Zersetzungsprodukte der photolytischen Zersetzung von 2- Cyclohexen-carbaldehyd-p-toluolsulfonylhydrazon identifiziert.[45,46]

4.10.9. Darstellung der Vergleichssubstanzen

4.10.9.1. Darstellung von Cyclopentan-cis-1,3-dicarbinylmethyläther

Aus 15 g Cyclopentan-cis-1,3-dicarbinol (0.1 Mol) wie unter 4.3.5.

Ausbeute: 10 g = 0.063 Mol = 63 %

Kp.: 45° C/ 0,8 mm

n^{20}_D: 1.4373

Analyse: ber.: C: 68.31 H: 11.47
gef.: C:68.52 H: 11.48

IR-Banden: 2900, 2800, 2700, 1440, 1370, 1340, 1290, 1270, 1100, 955, 925, (cm^{-1})

NMR-Spektrum:

4.10.9.2. Darstellung von Cyclopentan-cis-1,3-dicarbinyldiacetat (analog[59])

Zu einer Lösung von 6,5 g Cyclopentan-cis-1,3-dicarbinol (0.05 Mol) in 30 ml Pyridin wurden unter Rühren und Kühlen im Eisbad 7,8 g Acetylchlorid (0.1 Mol) getropft. Nachdem noch eine halbe Stunde unter Feuchtigkeitsausschluß auf dem Wasserbad erwärmt worden war, wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen und die wässrige Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Dann wurde mit Wasser, Salzsäure und nochmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde destilliert.

Ausbeute: 6,9 g = 0,04 Mol) = 81 %

Kp.: 103°C/0,5 mm

n^{20}_D: 1.4503

10.9.3. Darstellung von 1,3 -Dimethylen-cyclopentan

Eine absteigende Pyrolyseapparatur [38] wurde auf ca. 500° C geheizt und von oben her mit einem langsamen Stickstoffstrom gespült. Dann wurden an der oberen Seite 3 g Cyclopentan-cis-1,3-dicarbinyldiacetat

zugetropft und die Dämpfe an der unteren Seite des Pyrolyserohres in einer Kühlfalle kondensiert. Das Kondensat wurde noch zweimal durch die Apparatur geschickt und dann mit Pentan aufgenommen. Die Lösung wurde mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Mit Hilfe des präparativen Gaschromatographen wurde eine Probe des Diens von unumgesetztem Acetat abgetrennt und an Hand der Infrarot- und Kernresonanzspektren identifiziert.

IR-Banden: 3000, 2850, 1650, 1420, 1380, 910, 880, 870 (cm^{-1})

NMR-Spektrum: 2,35 (4 H,); 2,96 (2 H, m)
4,80 (4 H,) (PPM)

0.9.4. Darstellung von Δ^3-Cyclohexenyl-carbinylmethyläther

Aus 11,2 g Δ^3-Cyclohexenylcarbinol wie unter 4.2.8.

Ausbeute: 10,6 g = 0,085 Mol = 85 %

Kp.: 92° C/100 mm Lit.( )Kp.: 86-88°C/100 mm

n^{20}_D: 1.4008 Lit. n^{23}_D: 14519

Literaturverzeichnis

1) W. Lwowski
Angew. Chem. 70/16, 483-518 (1958)

2) D. Bethell, V. Gold
"Carbonium Ions" Acad. Press London, New York 1967

3) S. Trahanowsky, M. P. Doyle
I. Amer. chem. Soc. 89, 4877 (1967)

4) R. Lawton
J. Amer. Chem. Soc. 83, 2399 (1961)

5) P. D. Bartlett
J. Amer. Chem. Soc. 83, 2591 (1961)

6) P. D. Bartlett, G. D. Sargent
J. Amer. Chem. Soc. 87, 1297 (1965)

7) H. Zollinger
"Azo and Diazo Chemistry" Intersciende Publishers
New York and London 1961

8) H. Rinkler, Dissertation Marburg 1964

9) W. Kirmse, H. Rinkler
Sitzungsber. zur Beförderung der ges. Naturwissensch.
Marburg 83/84, 547 (1962)

10) W. Kirmse, G. Wächtershäuser, Ann. Chem. 77, 44
(1967)

11) H. Schütte
Dissertation Marburg 1966

12) R. R. Sauers, J. M. Landsberg, J. Org. Chem.
26/1, 965 (1961)

13) Fieser and Fieser
"Steroids", 314, Reihold, New York (1959)

14) J. D. Roberts et al
J. Amer. Chem. Soc. 72, 3329 (1950)

15) W. S. Trahanowsky, M. P. Doyle
J. Amer. Chem. Soc. 89, 4867 (1967)

16) S. Winstein et al
J. Amer. Chem. Soc. 77, 4183 (1955)

17) S. Winstein
Tetrahedron Letters 25, 4 (1960)

18) Le Ny, Compt. rend. 1960, 251, 1526

19) A. Streitwieser,
Chem. Rev. 56, 571 (1956)

20) S. Winstein et al
J. Amer. Chem. Soc. 87, 378 (1965)

21) G. Arend
Dissertation Marburg 1969

22) P. v. R. Schleyer, M. M. Donaldson, W. E. Watts
J. Amer. Chem. Soc. 87, 375 (1965)

23) W. S. Trahanowsky
J. Org. Chem. 30, 1666 (1965)

24) P. D. Bartlett, S. J. Bank
J. Amer. Chem. Soc. 87, 1288 (1965)

25) P. D. Bartlett, G. D. Sargent
J. Amer. Chem. Soc. 87, 1297 (1965)

26) G. E. Gream
Tetrahedron Letters 1964, 535

27) M. Hanack, H. Schneider-Bernlöhr, H. J. Schneider
Tetrahedron Letters 15, 1425 (1961)

28) J. D. Roberts, M. Halmann
J. Amer. Chem. Soc. 5759 (1953)

29) D. J. Cram, J. E. McCarthy
J. Amer. Chem. Soc. 79, 2866 (1957)

30) J. D. Roberts
J. Amer. Chem. Soc. 76, 4501 (1954)

31) A. Streitwieser, W. D. Schaefer
J. Amer. Chem. Soc. 79, 2888 (1957)

32) W. R. Bamford, T. S. Stevens
J. Chem. Soc. 1952, 4735

33) D. Hasselmann
Dissertation Marburg 1967

34) W. Hückel
Ann. Chem. 697, 69 (1966)

35) E.E. Royals, L. L. Harrel
J. Amer. Chem. Soc. 77, 3405 (1955)

36) G. B. Lewis, G. W. Hedrick
J. Org. Chem. 30/3, 4274

37) D. J. Goldsmith, C. J. Cheer
J. Org. Chem. 30/2, 2266 (1965)

38) B. Brinkmann
Diplomarbeit Marburg 1967

39) T. H. Lieser, G. Beck
Chem. Ber. 83, 137 (1950)

40) H. Lettre, U. Brose
Naturwissenschaften 36, 57 (1949)

41) H. Hart, J. L. Brewbaker
J. Amer. Chem. Soc. 91/3, 706 (1969)

42) H. Reimlinger
Chem. Ber. 92, 970 (1959)

43) J. Urbach
Dissertation Marburg 1969

44) W. S. Trahanowsky, M. P. Doyle
J. Amer. Chem. Soc. 89/19, 4867 (1967)

45) R. Begrich
Diplomarbeit Marburg, 1967

46) M. Rey, R. Begrich, W. Kirmse, A. S. Dreiding
Helv. Chim. Act. 51, 1002 (1968)

47) Baily
Chem. Ber. 88, 795 (1955)

48) W. Hückel
Liebigs Ann. Chem. 549, 192 (1941)

49) R. S. Tipson
J. Org. Chem. 9, 238

50) W. S. Trahanowsky et al
J. Org. Chem. 151 (1967)

51) H. L. Goering
J. Amer. Chem. Soc. 83, 1397 (1961)

52) H. Schepp
Dissertation Marburg 1965

53) Houben/Weyl 103 VII/1, 473

54) E. Larsson, Houben-Weyl 103 XI/1, 502

55) M. Vogel, J. D. Roberts
J. Amer. Chem. Soc. 88, 2262 (1966)

56) L. Marx, L. Marx-Moll
J. Amer. Chem. Soc. 85, 1499 (1954)

57) E. Castro, W. C. Kray
J. Amer. Chem. Soc. 85, 2768 (1963)
86, 4603 (1964)

58) Org. Synth. Coll. Vol. III, 121

59) "Organikum", 3. Auflage, Autorenkollektiv

60) Fittig, Wolff
Ann. 216, 129

61) S. F. Birch et al
J. Chem. Soc. 1947, 818

62) S. F. Birch, R. A. Dean
J. Chem. Soc. 1953/3, 2477

63) A. H. Sommers, J. D. Barnes, J. Amer. Chem. Soc.
79, 3491 (1957)

64) Baker, Field
J. Chem. Soc. 1932, 90

65) Dionneau,
Annales de Chimie et de Physique, (9) 3, 217

66) R. Pummerer, M. Schönamsgruber
Chem. Ber. 72, 1839

67) C. A. Bunton et al
Nature, 190, 715 (1961)

68) Crow, Ann. 201, 42

69) Fröbe, Hochstetter
Monatshefte für Chemie 23, 1090

70) W. Kirmse, H. Schütte
J. Amer. Chem. Soc. 89, 1284 (1967)

71) W. M. Jones, J. W. Wilson, F. B. Tutwiler,
J. Amer. Chem. Soc. 85, 3309 (1963)

72) W. M. Jones et al
J. Amer. Chem. Soc. 85, 2754 (1963)

73) T. K. Tandy, W. M. Jones
J. Org. Chem. 30, 4257 (1965)

74) C. O. Hurd, S. C. Lui
J. Amer. Chem. Soc. 57, 2656 (1935)

75) J. D. Roberts, R. H. Mazur
J. Amer. Chem. Soc. 73, 2509 (1951)

76) S. F. Birch
J. Chem. Soc. 1947, 818

77) S. F. Birch, R. A. Dean
J. Chem. Soc. 1953, 2477

Die vorliegende Arbeit wurde von November 1967 bis Mai 1969 am Organisch-Chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg /Lahn ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Kirmse, danke ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen und für die wissenschaftliche Anleitung und Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Lebenslauf

Am 10. Juli 1941 wurde ich als zweiter Sohn des Unternehmers Dr. Paul Brinkmann und seiner Ehefrau Almut, geb. Claus, in Neuenburg i. Oldenburg geboren.
Vom Frühjahr 1948 bis Ostern 1952 besuchte ich die Volksschule in Neuenburg. Nach einjährigem Besuch des Gymnasiums Varel wechselte ich auf das Gymnasium Westerstede über und legte dort am 15. Februar 1962 die Reifeprüfung ab.
Am 3. Mai 1962 immatrikulierte ich mich an der Philipps-Universität Marburg und bestand das Diplomchemiker-Vorexamen am 28. Oktober 1964. Das mündliche Diplomchemiker-Hauptexamen legte ich am 8. November 1966 ab. Von November 1966 bis November 1967 fertigte ich meine Diplomarbeit unter der Leitung von Herrn Professor Dr. W. Kirmse an.
Seit dem 1. April 1968 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft an der Philipps-Universität beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:
Balli, Dimroth, Kamke, Kirmse ,Kuhn, Lahr, Musso, Nöth, Pfeil, Schäfer, Schmid, M.Schmidt, Schmidtbaur, Seelig, Walcher, Witzel.